

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
る事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office.

出願年月日 2004年 1月21日  
Date of Application:

願番号 特願2004-012906  
Application Number:

[JP 2004-012906]  
T. 10/C]:

願人 株式会社リコー  
Applicant(s):

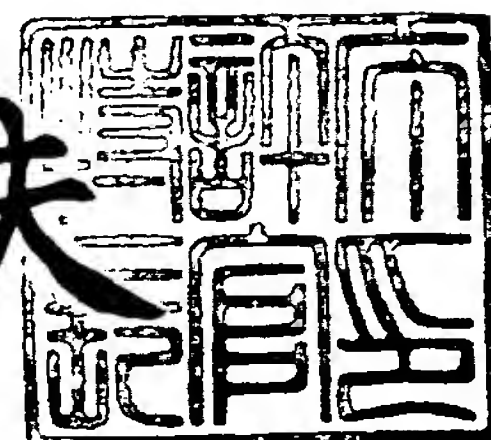
CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

BEST AVAILABLE COPY

2004年 3月 3日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 0309872  
【提出日】 平成16年 1月20日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01S 03/18  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社 リコー内  
    【氏名】 岩田 浩和  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社 リコー内  
    【氏名】 皿山 正二  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区鶴ヶ谷 1 - 1 2 - 4  
    【氏名】 山根 久典  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区貝ヶ森 3 - 2 9 - 5  
    【氏名】 島田 昌彦  
【発明者】  
    【住所又は居所】 宮城県宮城郡利府町青山 3 - 3 - 1  
    【氏名】 青木 真登  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000006747  
    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号  
    【氏名又は名称】 株式会社 リコー  
    【代表者】 桜井 正光  
【代理人】  
    【識別番号】 100090240  
    【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区浅間町 1 丁目 5 番 1 号 インテンション横浜  
                    6 0 1 号  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 植本 雅治  
    【電話番号】 045-316-1042  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003- 81836  
    【出願日】 平成15年 3月25日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 009793  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9808722

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項 2】**

アルカリ金属を含む融液を溶媒として、III族窒化物を溶解し、再析出して結晶成長することを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項 3】**

請求項 2 記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む溶媒中に、少なくともIII族窒化物を溶解して溶液を構成し、該溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることによって、III族窒化物を析出させ、結晶成長させることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項 4】**

請求項 3 記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液の温度を低下させることで、溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項 5】**

請求項 2 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項 6】**

請求項 1 または請求項 5 記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、窒素の溶解度を増加させる物質はリチウムであることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項 7】**

請求項 6 記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、リチウム原料は窒素化合物であることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項 8】**

請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、III族窒化物を種結晶に成長させることを特徴とするIII族窒化物の結晶成長方法。

**【請求項 9】**

請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法で作製されたIII族窒化物結晶。

**【請求項 10】**

請求項 9 記載のIII族窒化物結晶を用いたことを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項 11】**

請求項 10 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 9 記載のIII族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項 12】**

請求項 10 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 9 記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項 13】**

請求項 10 記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項 9 記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴とする半導体デバイス。

**【請求項 14】**

請求項 10 乃至請求項 13 のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステム。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物の結晶成長方法及びIII族窒化物結晶及び半導体デバイス及びシステム

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、III族窒化物の結晶成長方法及びIII族窒化物結晶及び半導体デバイス及びシステムに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

現在、紫～青～緑色光源として用いられている  $\text{InGaAlN}$  系（III族窒化物）デバイスは、その殆どがサファイアあるいは  $\text{SiC}$  基板上に、 $\text{MOCVD}$  法（有機金属化学気相成長法）や  $\text{MBE}$  法（分子線結晶成長法）等を用いた結晶成長により作製されている。サファイアや  $\text{SiC}$  を基板として用いた場合の問題点としては、III族窒化物との熱膨張係数差や格子定数差が大きいことに起因する結晶欠陥が多くなることが挙げられる。このためにデバイス特性が悪いという問題、例えば発光デバイスの寿命を長くすることが困難であったり、動作電力が大きくなったりするという問題が生じる。

【0 0 0 3】

更に、サファイア基板の場合には絶縁性であるために、従来の発光デバイスのように基板側からの電極取り出しが不可能であり、結晶成長した窒化物半導体表面側からの電極取り出しが必要となる。その結果、デバイス面積が大きくなり、高コストにつながるという問題がある。

【0 0 0 4】

また、サファイア基板上に作製したIII族窒化物半導体デバイスは、劈開によるチップ分離が困難であり、レーザダイオード（LD）で必要とされる共振器端面を劈開で得ることは容易ではない。このため、現在はドライエッチングによる共振器端面形成や、あるいはサファイア基板を  $100\mu\text{m}$  以下の厚さまで研磨した後に、劈開に近い形での共振器端面形成を行っている。この場合にも従来のLDのような共振器端面とチップ分離を単一工程で、容易に行うことが不可能であり、工程の複雑化ひいてはコスト高につながる。

【0 0 0 5】

これらの問題を解決するために、サファイア基板上でのIII族窒化物半導体膜の選択横方向成長やその他の工夫を行うことで、結晶欠陥を低減させることが提案されている。この手法では、サファイア基板上に  $\text{GaN}$  膜を選択横方向成長しない場合に比較して、結晶欠陥を低減させることが可能となっているが、サファイア基板を用いることによる、絶縁性と劈開に関する前述の問題は依然として残っている。更には、工程が複雑化すること、及び、サファイア基板と  $\text{GaN}$  薄膜という異種材料の組み合わせに伴う基板の反りという問題が生じ、これらは高コスト化につながっている。

【0 0 0 6】

このような問題を解決するためには、基板として、基板上に結晶成長する材料と同一である  $\text{GaN}$  基板の実現が最も望ましい。そのため、気相成長、融液成長等により、バルク  $\text{GaN}$  の結晶成長の研究がなされている。しかし、未だ高品質で且つ実用的な大きさを有する  $\text{GaN}$  基板は実現されていない。

【0 0 0 7】

$\text{GaN}$  基板を実現する1つの手法として、非特許文献1には、 $\text{Na}$  をフラックスとして用いた  $\text{GaN}$  結晶成長方法が提案されている。この方法は、アジ化ナトリウム（ $\text{NaN}_3$ ）と金属  $\text{Ga}$  を原料として、ステンレス製の反応容器（容器内寸法；内径＝7.5mm、長さ＝100mm）に窒素雰囲気中で封入し、その反応容器を  $600\sim 800^\circ\text{C}$  の温度で24～100時間保持することにより、 $\text{GaN}$  結晶を成長させるものである。

【0 0 0 8】

この非特許文献1の成長条件の場合には、 $600\sim 800^\circ\text{C}$  と比較的低温での結晶成長が可能であり、容器内圧力も高々  $100\text{kg}/\text{cm}^2$  程度と比較的圧力が低く、実用的な



成長条件であることが特徴である。

【0009】

しかし、この非特許文献1の方法の問題点としては、得られる結晶の大きさが1mmに満たない程度に小さい点である。すなわち、この非特許文献1では、反応容器が完全に閉じた系であり、外部から原料を補充する事ができない。そのため、結晶成長中に原料が枯渇し、結晶成長が停止しするので、得られる結晶の大きさは1mm程度と小さい。この程度の大きさではデバイスを実用化するには小さすぎる。

【0010】

これまで本願の発明者らは、上述の非特許文献1の問題を改善するために、特許文献1、特許文献2の方法を案出してきている。

【0011】

すなわち、特許文献1では、図16に示すように、反応容器101内に成長容器102とIII族金属供給管103を設け、III族金属供給管103に外部から圧力をかけ、フラックスの收容された反応容器102にIII族金属104を追加補給するようにしている。すなわち、この特許文献1には、III族窒化物結晶の大きさを大きくするために、III族窒化物結晶の結晶成長時に、III族金属を追加補充する方法が開示されている。

【0012】

また、特許文献2には、フラックス(Na)とIII族金属(Ga)の混合融液が收容された融液供給管に外部から圧力をかけ、フラックスの收容された成長容器に混合融液を追加補給する方法と、成長容器内にフラックス(Na)とIII族金属(Ga)の金属間化合物を入れ、それを部分的に融解してIII族金属を追加補給する方法が開示されている。

【非特許文献1】Chemistry of Materials Vol. 9 (1997) 413-416

【特許文献1】特開2001-58900号公報

【特許文献2】特開平2001-102316号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

上述した特許文献1、特許文献2の方法では、原料の追加補給を結晶成長の途中で行なうので、大型結晶を成長させる事が可能であるが、特許文献1の方法では、フラックス(Na)の蒸気が低温部に凝集するため、フラックス(Na)が温度の低いIII族金属供給管103に付着し、供給管の穴105を詰まらせてしまうことがあった。これを防止する為に金属供給管103の温度を上げると、例えばIII族金属がGaの場合では金属供給管の材料であるステンレス等とGaが反応する為、やはり金属供給管を詰まらせてしまうことがあった。

【0014】

また、特許文献2の方法、すなわちフラックスとIII族金属との混合融液を追加する方法では、供給管内にフラックスが存在するので、供給管内でIII族金属と窒素が反応し、II族窒化物が生成され、そのため、供給管が詰まってしまうことがあった。

【0015】

また、金属間化合物をフラックス内に入れて部分的に溶解させた場合には、窒素との反応が急激に進行する為、得られるIII族窒化物の結晶性が悪くなることがあった。

【0016】

また、いずれの場合も、融液への窒素の溶解度が小さく、III族窒化物結晶の成長速度が遅かった。

【0017】

本発明は、上述した従来のIII族窒化物結晶の結晶成長方法の問題点を解決し、実用的な大きさの高品質なIII族窒化物結晶を成長させることが可能なIII族窒化物の結晶成長方法及びIII族窒化物結晶及び半導体デバイス及びシステムを提供することを目的としている。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0018】

上記目的を達成するために、請求項1記載の発明は、少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴としている。

## 【0019】

また、請求項2記載の発明は、アルカリ金属を含む融液を溶媒として、III族窒化物を溶解し、再析出して結晶成長することを特徴としている。

## 【0020】

また、請求項3記載の発明は、請求項2記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む溶媒中に、少なくともIII族窒化物を溶解して溶液を構成し、該溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることによって、III族窒化物を析出させ、結晶成長させることを特徴としている。

## 【0021】

また、請求項4記載の発明は、請求項3記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液の温度を低下させることで、溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることを特徴としている。

## 【0022】

また、請求項5記載の発明は、請求項2乃至請求項4のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴としている。

## 【0023】

また、請求項6記載の発明は、請求項1または請求項5記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、窒素の溶解度を増加させる物質はリチウムであることを特徴としている。

## 【0024】

また、請求項7記載の発明は、請求項6記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、リチウム原料は窒素化合物であることを特徴としている。

## 【0025】

また、請求項8記載の発明は、請求項1乃至請求項7のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法において、III族窒化物を種結晶に成長させることを特徴としている。

## 【0026】

また、請求項9記載の発明は、請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載のIII族窒化物の結晶成長方法で作製されたIII族窒化物結晶である。

## 【0027】

また、請求項10記載の発明は、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いたことを特徴とする半導体デバイスである。

## 【0028】

また、請求項11記載の発明は、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴としている。

## 【0029】

また、請求項12記載の発明は、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴としている。

## 【0030】

また、請求項13記載の発明は、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴としている。

## 【 0 0 3 1 】

また、請求項 1 4 記載の発明は、請求項 1 0 乃至請求項 1 3 のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステムである。

## 【発明の効果】

## 【 0 0 3 2 】

請求項 1，請求項 6 乃至請求項 8 記載の発明によれば、少なくともアルカリ金属と III 族金属と窒素が溶解した溶液から III 族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませるので、従来の方法と比較して、溶液中の窒素濃度が高くなり、これにより、成長速度を遅くする要因の一つであった窒素の供給不足が緩和されるため、成長速度が速くなる。また、窒素の供給不足による窒素欠損が低減され、欠陥の少ない高品質の III 族窒化物結晶を作製することができる。

## 【 0 0 3 3 】

また、請求項 2 乃至請求項 8 記載の発明によれば、アルカリ金属を含む融液を溶媒として、III 族窒化物を溶解し、再析出して結晶成長するので、気相から窒素をアルカリ金属と III 族金属の混合融液に溶解させて結晶成長する従来の方法のような原料供給に伴う問題が発生せず、結晶成長に必要な原料が安定して供給され、その結果、実用的な大きさの高品質の III 族窒化物結晶を成長することができる。

## 【 0 0 3 4 】

特に、請求項 4 記載の発明によれば、請求項 3 記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、溶液の温度を低下させることで、溶液中の III 族窒化物濃度を、飽和濃度以上にするので、結晶成長速度を融液温度の降下速度で制御でき、従って、結晶品質を制御することができる。その結果、高品質の III 族窒化物結晶を作製することができる。

## 【 0 0 3 5 】

また、請求項 5 記載の発明によれば、請求項 2 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませるので、従来よりも、溶液中の窒素濃度を増加させることができる。すなわち、III 族窒化物の溶解度が増加する。したがって、従来と同一量の溶液から、従来よりも大型の III 族窒化物を結晶成長することができる。また、溶液中の窒素濃度が増加しているので、窒素の供給不足が抑制されることから、窒素欠損等の欠陥が減る。従って、高品質の III 族窒化物を結晶成長することができる。

## 【 0 0 3 6 】

また、請求項 6 記載の発明によれば、請求項 1 または請求項 5 記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、窒素の溶解度を増加させる物質はリチウムであるので、リチウムと III 族金属との金属間化合物は III 族窒化物を結晶成長する温度において熔融するので、結晶成長を阻害することがない。従って、従来と同一量の溶液から、従来よりも大型の III 族窒化物を結晶成長することができる。

## 【 0 0 3 7 】

また、請求項 7 記載の発明によれば、請求項 6 記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、リチウム原料は窒素化合物であるので、秤量誤差を小さくすることができる。すなわち、リチウムは質量数が小さいため秤量時に誤差が大きくなるが、窒素化合物にすることにより、秤量誤差を小さくすることができる。また、窒素化合物であるため溶液中に不純物となる元素を混入する事が無いので、高品質の III 族窒化物結晶を作製することができる。

## 【 0 0 3 8 】

また、請求項 8 記載の発明によれば、請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の III 族窒化物の結晶成長方法において、III 族窒化物を種結晶に成長させるので、III 族窒化物を種結晶に選択的に結晶成長させることができ、所望の位置に実用的な大きさの高品質の結晶を成長することができる（結晶品質の良い大型の III 族窒化物結晶を作製することができる）。また、種結晶を使用するので、結晶面の方位制御ができる（すなわち、所望



の結晶面をもつIII族窒化物結晶を作製できる）。

【0039】

また、請求項9記載の発明によれば、請求項1乃至請求項8のいずれか一項に記載の結晶成長方法で作製されたIII族窒化物結晶であるので、高品質で大型のIII族窒化物結晶を提供することができる（すなわち、結晶品質の良い大型のIII族窒化物結晶を提供できる）。

【0040】

また、請求項10記載の発明によれば、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いた半導体デバイスであるので、従来よりも高性能、高信頼性の半導体デバイスを提供することができる。すなわち、本発明の半導体デバイスを構成するIII族窒化物結晶には半導体デバイスの性能に悪影響を及ぼす欠陥が少ないので、従来よりも高性能、高信頼性の半導体デバイスを提供することができる。

【0041】

また、請求項11記載の発明によれば、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であるので、該発光素子は、欠陥が少なく、高出力動作においても長寿命である。従って、従来よりも高出力で動作可能で高信頼性の発光素子を提供することができる。

【0042】

また、請求項12の発明によれば、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であるので、受光素子を構成するIII族窒化物結晶に欠陥が少なく、暗電流が小さい。従って、従来よりもノイズレベルが低くS/N比が高い高感度の受光素子を提供することができる。

【0043】

また、請求項13の発明によれば、請求項10記載の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスは、請求項9記載のIII族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであるので、電子デバイスを構成するIII族窒化物結晶に欠陥が少ない。従って、電極材料の異常拡散や高電界下における短絡が従来よりも改善され、より信頼性の高い高性能の電子デバイスを提供することができる。

【0044】

また、請求項14の発明によれば、請求項10乃至請求項13のいずれか一項に記載の半導体デバイスを具備したことを特徴とするシステムであるので、従来よりも、高性能、高信頼性のシステムを提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0045】

以下、本発明を実施するための最良の形態を図面に基づいて説明する。

【0046】

(第1の形態)

本発明の第1の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴としている。

【0047】

この結晶成長方法では、アルカリ金属とIII族金属と窒素と窒素の溶解度を増加させる物質とが溶解した溶液中で、III族金属と窒素とが反応し、III族金属と窒素とのIII族窒化物が結晶成長する。

【0048】

ここで、第1の形態では、溶液中に窒素の溶解度を増加させる物質が溶解されていることによって、窒素の溶解度を増加させる物質が溶解されていない場合よりも、窒素濃度の



高い溶液中でIII族窒化物の結晶が成長する。

【0049】

なお、本発明において、III族窒化物とは、ガリウム、アルミニウム、インジウム、ボロンから選ばれる一種類あるいは複数の種類のIII族金属と窒素との化合物を意味する。また、アルカリ金属としては、通常、Na（ナトリウム）やK（カリウム）が使用されるが、その他のアルカリ金属を使用することもできる。

【0050】

また、III族金属の原料は、特に限定されるものではなく、III族金属、III族窒化物、II族元素を構成元素とする物質、その他適宜使用することができる。

【0051】

また、窒素の原料は、特に限定されるものではなく、窒素を構成元素に含む物質を使用できる。

【0052】

また、窒素化合物を溶液中に溶解させてもよいし、気体として気相から溶液中に溶解させても良い。

【0053】

（第2の形態）

本発明の第2の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、アルカリ金属を含む融液を溶媒として、III族窒化物を溶解し、再析出して結晶成長することを特徴としている。

【0054】

第2の形態のIII族窒化物の結晶成長方法が従来の成長方法と異なる点は、原料としてII族窒化物を使用し、溶媒中で溶解・再析出する点である。

【0055】

従来、結晶成長に必要な溶解度でIII族窒化物を溶解する溶媒がなかった。本発明では、溶媒としてアルカリ金属融液を使用することにより、結晶成長に必要な溶解度のIII族窒化物を溶解し、再析出させ結晶成長するようにしている。

【0056】

なお、溶媒として使用するアルカリ金属は通常ナトリウムやカリウムが使用されるが、この他のものであっても良く、特に限定されるものではなく、溶解するIII族窒化物の種類によって適宜選択することができる。例えば、III族窒化物としてGaNを溶解する場合には、ナトリウムを使用することができる。

【0057】

また、再析出させる方法も、特に限定されるものではない。例えば、溶液に温度差を設け、高温部でIII族窒化物を溶解し、低温部に再析出する方法や、あるいは、III族窒化物が飽和濃度以上に溶解した溶液の温度を下げることで、再析出させる方法や、あるいは、溶媒を蒸発することにより、溶液濃度を過飽和にして再析出させる方法等を使用できる。

【0058】

なお、素欠損を防止するため、III族窒化物の溶解で得られる窒素とは別に、窒素原料を用いて、溶液中に窒素を供給しておいても良い。

【0059】

（第3の形態）

本発明の第3の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第2の形態のIII族窒化物の結晶成長方法において、アルカリ金属を含む溶媒中に、少なくともIII族窒化物を溶解して溶液を構成し、該溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることによって、III族窒化物を析出させ、結晶成長させることを特徴としている。

【0060】

すなわち、溶液中のIII族窒化物の溶解濃度が飽和濃度以上になると、結晶が析出し、結晶成長を開始させることができる。

【0061】

なお、溶液中のIII族窒化物濃度を飽和濃度以上にする方法は、特に限定されるもので

はない。例えば、後述のように（第4の形態のように）、溶液の温度を下げることで、飽和濃度以上にすることができる。また、溶媒を蒸発することによっても飽和濃度以上にすることができる。

【0062】

（第4の形態）

本発明の第4の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第3の形態のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液の温度を低下させることで、溶液中のIII族窒化物濃度を、飽和濃度以上にすることを特徴としている。

【0063】

すなわち、アルカリ金属の温度が低くなるとIII族窒化物の溶解度は低下するので、溶液の温度が低下するにつれて、溶液は過飽和状態になり、III族窒化物の析出が起こる。第4の形態では、溶液温度による溶解度差を利用することで、結晶成長を行うようにしている。

【0064】

（第5の形態）

本発明の第5の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第2乃至第4のいずれかの形態のIII族窒化物の結晶成長方法において、前記溶液に、該溶液への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませることを特徴としている。

【0065】

ここで、溶液中の窒素の溶解度が増加するとは、換言するとIII族窒化物の溶解度が増加することを意味する。窒素の溶解度を増加させる物質は、結晶成長の妨げになるもので無ければ、特に限定されるものではない。窒素の溶解度を増加させる物質は、例えば、Ca（カルシウム）等のアルカリ土類金属や、Li（リチウム）等の溶媒とは別のアルカリ金属であってもよい。

【0066】

（第6の形態）

本発明の第6の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第1または第5の形態の結晶成長方法において、窒素の溶解度を増加させる物質はリチウムであることを特徴としている。

【0067】

（第7の形態）

本発明の第7の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第6の形態の結晶成長方法において、リチウム原料は窒素化合物であることを特徴としている。

【0068】

ここで、リチウムの窒素化合物としては、例えば、Li<sub>3</sub>N（窒化リチウム）を使用することができる。

【0069】

（第8の形態）

本発明の第8の形態のIII族窒化物の結晶成長方法は、第1乃至第7のいずれかの形態の結晶成長方法において、III族窒化物を種結晶に成長させることを特徴としている。

【0070】

（第9の形態）

本発明の第9の形態のIII族窒化物結晶は、第1乃至第8のいずれかの形態の結晶成長方法で作製されたIII族窒化物結晶である。ここで、III族窒化物結晶は、C軸方向に伸びた柱状結晶であっても良いし、C面が発達した板状結晶であっても良い。

（第10の形態）

本発明の第10の形態は、第9の形態のIII族窒化物結晶を用いた半導体デバイスである。

【0071】

（第11の形態）

本発明の第 1 1 の形態は、第 1 0 の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第 9 の形態の III 族窒化物結晶上に積層した半導体積層構造を有する発光素子であることを特徴としている。

【 0 0 7 2 】

ここで、発光素子の形態は特に限定されるものではなく、発光ダイオード、半導体レーザー等、III 族窒化物結晶上に積層された半導体積層構造を有する発光素子であれば良い。

【 0 0 7 3 】

(第 1 2 の形態)

本発明の第 1 2 の形態は、第 1 0 の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第 9 の形態の III 族窒化物結晶を用いて形成された受光素子であることを特徴としている。

【 0 0 7 4 】

ここで、受光素子は、光導電セル、 $p-n$  接合フォトダイオード、ヘテロ接合 FET 型受光素子、ヘテロ接合バイポーラ型フォトトランジスタ等であり、特に限定されるものではない。

【 0 0 7 5 】

(第 1 3 の形態)

本発明の第 1 3 の形態は、第 1 0 の形態の半導体デバイスにおいて、該半導体デバイスが第 9 の形態の III 族窒化物結晶を用いて形成された電子デバイスであることを特徴としている。

【 0 0 7 6 】

ここで、電子デバイスの形態は、特に限定されるものではなく、FET であっても HBT であっても良い。また、その目的用途も、高温動作デバイス、高周波デバイス、大電力電子デバイス等、特に限定されるものではない。

【 0 0 7 7 】

(第 1 4 の形態)

本発明の第 1 4 の形態は、第 1 0、第 1 1、第 1 2、第 1 3 の形態の半導体デバイスを具備したシステムである。

【 0 0 7 8 】

システムとしては、例えば、第 1 1 の形態の半導体デバイス（発光素子）を光源として用いた照明装置、フルカラー大型表示装置、交通標識などであっても良いし、第 1 1 の形態の半導体デバイス（発光素子）を書き込みあるいは読み取り光源として用いた光記録装置であっても良いし、第 1 1 の形態の半導体デバイス（発光素子）を書き込み光源として用いた電子写真装置であっても良いし、第 1 2 の形態の半導体デバイス（受光素子）を光センサーとして具備した火炎センサー、波長選択型検出器等であっても良いし、第 1 3 の形態の半導体デバイス（電子デバイス）を具備した移動通信システム等であっても良い。その他、第 1 0、第 1 1、第 1 2、第 1 3 の形態の半導体デバイスを具備したシステムであれば、特に限定されるものではない。

【実施例 1】

【 0 0 7 9 】

実施例 1 は、本発明の第 1、第 6、第 7 の形態に対応した実施例である。

【 0 0 8 0 】

この実施例 1 では、アルカリ金属として Na（ナトリウム）を用い、また、III 族金属の原料として金属 Ga（ガリウム）を用い、また、窒素原料として窒素ガスを用い、さらに、Li（リチウム）の原料として  $Li_3N$  を用い、III 族窒化物として GaN を結晶成長させた。ここで、Na、Ga、 $Li_3N$  はあらかじめ混合融液として溶液保持容器中に保持し、窒素は結晶成長中に気相から融液中に溶解させて供給し、GaN を結晶成長する。

【 0 0 8 1 】

図 1 は実施例 1 に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。



## 【0082】

図1の結晶成長装置では、ステンレス製の閉じた形状の反応容器11内に、アルカリ金属とIII族金属を含む溶液25を保持し、結晶成長を行なうための溶液保持容器12が設けられている。

## 【0083】

この溶液保持容器12は、反応容器11から取り外すことができる。なお、この溶液保持容器12の材質はBNである。

## 【0084】

また、反応容器11の内部空間23に窒素原料となる窒素( $N_2$ )ガスを充満させ、かつ反応容器11内の窒素( $N_2$ )圧力を調整することを可能にするガス供給管14が反応容器11を貫通して装着されている。ここで、窒素ガスの圧力は圧力制御装置16で調整することができる。

## 【0085】

ガス供給管14はバルブ18で分岐し、Arガスを導入することができる。ここで、Arガスの圧力は圧力制御装置19で調整することができる。

## 【0086】

また、反応容器11内の全圧力は、圧力計22でモニターされるようになっている。また、反応容器11の外側には、ヒーター13が設置されている。また、反応容器11は、バルブ21の部分で結晶成長装置から取り外すことが可能であり、反応容器11の部分のみをグローブボックスに入れて作業することができるようになっている。

## 【0087】

図1の結晶成長装置を使用した実施例1のGaNの成長方法を次に説明する。

## 【0088】

まず、反応容器11をバルブ21の部分で結晶成長装置から分離し、Ar雰囲気グローブボックスに入れる。

## 【0089】

次いで、BN製の溶液保持容器12に、III族金属原料としてGaを入れ、アルカリ金属としてナトリウム(Na)を入れる。溶液25中のNaの比率は $Na / (Na + Ga) = 0.7$ とした。

## 【0090】

また、Liの原料として $Li_3N$ を入れた。

## 【0091】

次いで、溶液保持容器12を溶液保持容器保持台26に置き、反応容器11内に設置する。次いで、反応容器11を密閉し、バルブ21を閉じ、反応容器11内部を外部雰囲気と遮断する。次いで、反応容器11をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。すなわち、反応容器11をヒーター13がある所定の位置に設置し、バルブ21の部分で窒素とアルゴンのガス供給ライン14に接続する。

## 【0092】

次いで、バルブ15、21を開け、反応容器11内に窒素ガスを入れる。このとき、圧力制御装置16で窒素圧力を3.3MPaにした。この圧力は、本実施例で利用した装置において、結晶成長温度(775℃)に昇温したときに、反応容器11内の全圧が4MPaになる圧力である。

## 【0093】

次いで、バルブ15を閉じる。次いで、バルブ18を開け、反応容器11内にArガスを入れる。このとき、圧力制御装置19で圧力を6.6MPaにした。すなわち、反応容器11内のArの分圧は3.3MPaとなる。この圧力(6.6MPa)は、本実施例で利用した装置において、結晶成長温度(775℃)に昇温したときに、反応容器11内の全圧が8MPaになる圧力である。すなわち窒素とArの分圧がそれぞれ4MPaとなる圧力である。

## 【0094】

次いで、バルブ 1 8 とバルブ 2 1 を閉じる。これにより、反応容器 1 1 は密閉される。次いで、ヒーター 1 3 に通電し、溶液を室温（27℃）から結晶成長温度まで 1 時間で昇温する。結晶成長温度は 775℃とした。

【0095】

昇温に追従して、密閉された反応容器 1 1 内の圧力は上昇し、結晶成長温度 775℃に達した時の反応容器 1 1 内の全圧は 8 MPa になった。すなわち、窒素と Ar の分圧はそれぞれ 4 MPa となった。

【0096】

この状態で 200 時間保持した後、室温まで降温する。結晶成長終了後、反応容器 1 1 を開けると、ほとんどの Ga が窒素と反応し、溶液保持容器 1 2 の内壁に無色透明な板状の GaN 2 9 が多数成長していた。また、溶液 2 5 の表面に差し渡しが約 5 mm の板状結晶 3 0 が成長していた。厚さは 80 μm 以上であった。また、X 線ロッキングカーブの半値幅は 45 - 55 arc sec と狭く、欠陥密度はエッチピット密度評価で  $10^6 \text{ cm}^{-2}$  以下であった。また、高抵抗で半絶縁性であった。

【0097】

同様の結晶成長を溶液 2 5 中に Li<sub>3</sub>N を入れずに行なった場合には、未反応の Ga が残っていた。また、溶液保持容器 1 2 の内壁には、小さな柱状結晶と c 面を主面とする薄い板状の GaN が多数成長した。また、溶液 2 5 の表面に成長した結晶は差し渡し約 3 mm であった。リチウムを混合した場合は、板状結晶のみが成長し、結晶の成長速度が速く、より短時間で大きな結晶が成長した。

【実施例 2】

【0098】

実施例 2 は、本発明の第 2 の形態に対応した実施例である。

【0099】

この実施例 2 では、アルカリ金属を含む溶媒として Na（ナトリウム）を用い、また、III 族窒化物の原料として GaN（窒化ガリウム）を使用し、原料 GaN をナトリウム融液中に溶解し、溶液保持容器の底に GaN を結晶成長する。

【0100】

図 2 は実施例 2 に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【0101】

図 2 の装置は、溶液保持容器 1 2 の形状と、溶液保持容器 1 2 の上部に原料 GaN 3 1 を保持する原料保持容器 2 4 が設けられている点と、溶液保持容器 1 2 の底部に冷却棒 2 7 が設けられている点の他は、図 1 に示した装置と同様のものとなっている。

【0102】

図 2 の装置では、溶液保持容器 1 2 の底部に設けられた冷却棒 2 7 によって、溶液保持容器 1 2 の底を局部的に低温にすることができる。

【0103】

図 2 の結晶成長装置を使用した実施例 2 の GaN の成長方法を次に説明する。

【0104】

まず、反応容器 1 1 をバルブ 2 1 の部分で結晶成長装置から分離し、Ar 雰囲気グローブボックスに入れる。

【0105】

次いで、BN 製の融液保持容器 1 2 に、原料 GaN とナトリウム（Na）を入れる。次いで、溶液保持容器 1 2 を反応容器 1 1 内に設置する。次いで、反応容器 1 1 を密閉し、バルブ 2 1 を閉じ、反応容器 1 1 内部を外部雰囲気と遮断する。次いで、反応容器 1 1 をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。

【0106】

すなわち、反応容器 1 1 をヒーター 1 3 がある所定の位置に設置し、バルブ 2 1 の部分で窒素とアルゴンのガス供給ライン 1 4 に接続する。次いで、窒素が溶液から気相中へ抜けるのを防止するため、反応容器 1 1 内に窒素ガスを入れる。

## 【0107】

また、ナトリウムの蒸発を抑制するため、Ar ガスを入れ、反応容器 11 内の圧力を高める。

## 【0108】

本実施例では、反応容器 11 内の圧力は 8 MPa で、窒素ガスと Ar ガスの分圧はそれぞれ 4 MPa とした。次いで、ヒーター 13 に通電し、800℃に昇温する。800℃で 300 時間保持して結晶成長させ、その後、室温まで降温する。800℃で保持中、原料 GaN 31 は、徐々に溶解し、温度の低い溶液保持容器 12 の底に再析出し、GaN 結晶が成長する。結晶成長終了後、反応容器 11 を開けると、原料 GaN 31 は減少しており、溶液保持容器 12 の底に長さ約 3 mm の無色透明な GaN 結晶 32 と多数の GaN 微結晶 29 が成長していた。

## 【実施例 3】

## 【0109】

実施例 3 は、本発明の第 3 の形態に対応した実施例である。

## 【0110】

この実施例 3 では、アルカリ金属を含む溶媒として Na (ナトリウム) を用い、III 族窒化物の原料として GaN (窒化ガリウム) を使用し、原料 GaN をナトリウム溶液中に溶解し、ナトリウム溶媒を蒸発することで飽和溶液を形成し、過飽和分の GaN を析出して GaN を結晶成長する。

## 【0111】

図 3 は実施例 3 に係る結晶成長装置の構成例を示す図 (断面図) である。図 3 の装置は、図 1 に示した装置と同様のものとなっている。

## 【0112】

図 3 の結晶成長装置を使用した実施例 3 の GaN の成長方法を次に説明する。

## 【0113】

溶液保持容器 12 に、原料 GaN とナトリウム (Na) を入れ、800℃に加熱し、原料 GaN を溶解する。反応容器 11 内には、窒素が溶液から気相中へ抜けるのを防止するため、窒素ガスを入れ、反応容器内の圧力を窒素で 4 MPa にしている。

## 【0114】

800℃で 400 時間保持して Na を蒸発する。Na の蒸発とともに、溶液 25 は過飽和状態になり、過飽和分の GaN が析出し、結晶成長する。結晶成長終了後、反応容器 11 を開けると、Na は減っており、溶液保持容器 12 の底に約 2 mm の無色透明な GaN 結晶 33 と多数の GaN 微結晶 29 が成長していた。

## 【実施例 4】

## 【0115】

実施例 4 は、本発明の第 4 の形態に対応した実施例である。

## 【0116】

この実施例 4 では、アルカリ金属として Na (ナトリウム) を用い、III 族窒化物の原料として GaN (窒化ガリウム) を使用し、原料 GaN をナトリウム溶液中に溶解し、溶液温度を徐冷することで飽和溶液を形成し、過飽和分の GaN を析出して GaN を結晶成長する。

## 【0117】

図 4 は実施例 4 に係る結晶成長装置の構成例を示す図 (断面図) である。図 4 の装置は、図 1 に示した装置と同様のものとなっている。

## 【0118】

図 4 の結晶成長装置を使用した実施例 4 の GaN の成長方法を次に説明する。溶液保持容器 12 に、ナトリウムと、原料 GaN を入れ、加熱して、原料 GaN を溶解する。

## 【0119】

図 5 には、本願の発明者が行なった実験の Na (ナトリウム) 1 g 中への GaN の溶解量を溶液温度に対して調べた結果が示されている。図 5 から、Na 中への GaN の溶解量



は 7 5 0 °C 以上で急激に増加することがわかる。本実施例では、溶液保持容器 1 2 に、ナトリウムを 1 5 g 入れ、原料 G a N を 2 7 0 m g 入れ、8 0 0 °C に加熱して、原料 G a N を溶解し、飽和溶液を形成した。また、原料 G a N の溶解反応は、5 0 ~ 1 0 0 時間で平衡に達することを本願の発明者は実験によって明らかにした。本実施例では、8 0 0 °C で 5 0 時間保持し、原料 G a N を溶解した。その後、8 0 0 °C から 7 0 0 °C まで 1 °C / h ( 1 時間に 1 °C ) の冷却速度で冷却した。

#### 【 0 1 2 0 】

なお、反応容器 1 1 の内部空間 2 3 には、窒素が溶液から気相中へ抜けるのを防止するため、窒素ガスを充満している。また、ナトリウムの蒸発を抑制するため、A r ガスも入れ、反応容器 1 1 内の圧力を高めてある。反応容器 1 1 内の圧力は 8 M P a で、窒素ガスと A r ガスの分圧はそれぞれ 4 M P a とした。

#### 【 0 1 2 1 】

溶液 2 5 の温度の低下とともに、溶液 2 5 は過飽和状態になり、過飽和分の G a N が析出し、結晶が成長する。結晶成長終了後、反応容器 1 1 を開けると、溶液保持容器 1 2 の底に約 2 m m の無色透明な G a N 結晶 3 4 と多数の G a N 微結晶 2 9 が成長していた。

#### 【実施例 5】

#### 【 0 1 2 2 】

実施例 5 は、本発明の第 5 , 第 6 , 第 7 の形態に対応した実施例である。

#### 【 0 1 2 3 】

この実施例 5 は、実施例 4 とほぼ同様であるが、溶液中にリチウムを溶解している点異なる。

#### 【 0 1 2 4 】

すなわち、実施例 5 では、アルカリ金属として N a ( ナトリウム ) を用い、III 族窒化物の原料として G a N ( 窒化ガリウム ) を使用し、さらに、溶液中の窒素の溶解度 ( 換言すると、G a N の溶解度 ) を増加させる物質として L i ( リチウム ) を L i <sub>3</sub> N ( 窒化リチウム ) を原料として溶解している。そして、原料 G a N をナトリウム溶液中に溶解し、溶液を徐冷することで飽和溶液を形成し、過飽和分の G a N を析出して G a N を結晶成長する。

#### 【 0 1 2 5 】

実施例 5 の結晶成長装置の構成は図 4 と同様のものとなっている。

#### 【 0 1 2 6 】

実施例 5 の G a N の成長方法を次に説明する。

#### 【 0 1 2 7 】

窒化リチウムを溶解する以外は実施例 4 と同様であるが、リチウムの添加により、窒素の溶解度 ( すなわち、G a N の溶解度 ) が増大するため、原料 G a N はリチウムの添加しない場合よりも多く入れる。

#### 【 0 1 2 8 】

図 5 には、L i <sub>3</sub> N ( 窒化リチウム ) を 0 . 1 m m o l 添加した場合と添加しない場合のナトリウム 1 g 中への G a N の溶解量を溶液温度に対して調べた結果が示されている。

#### 【 0 1 2 9 】

この実施例 5 では、溶液保持容器 1 2 に、ナトリウムを 1 5 g 、L i <sub>3</sub> N を 1 . 5 m m o l 、原料 G a N を 3 7 5 m g 入れ、8 0 0 °C に 5 0 時間保持し、原料 G a N を溶解し、飽和溶液を形成した。その後、8 0 0 °C から 7 0 0 °C まで 1 °C / h ( 1 時間に 1 °C ) の冷却速度で冷却した。

#### 【 0 1 3 0 】

なお、反応容器 1 1 の内部空間 2 3 には、窒素が溶液から気相中へ抜けるのを防止するため、窒素ガスを充満している。また、ナトリウムの蒸発を抑制するため、A r ガスも入れ、反応容器 1 1 内の圧力を高めてある。反応容器 1 1 内の圧力は 8 M P a で、窒素ガスと A r ガスの分圧はそれぞれ 4 M P a とした。

#### 【 0 1 3 1 】

溶液 2 5 の温度の低下とともに、溶液 2 5 は過飽和状態になり、過飽和分の G a N が析出し、結晶が成長する。結晶成長終了後、反応容器 1 1 を開けると、溶液保持容器 1 2 の底に約 3 mm の無色透明な G a N 結晶と多数の G a N 微結晶 2 9 が成長していた。溶液 2 5 中にリチウムを添加しない場合に比べ、溶解度の差分だけ G a N の生成量が増加し、同時に結晶サイズも大きくなった。

#### 【実施例 6】

##### 【0 1 3 2】

実施例 6 は、本発明の第 6，第 7，第 8 の形態に対応した実施例である。

##### 【0 1 3 3】

この実施例 6 は、実施例 5 とほぼ同様であるが、種結晶を使用して結晶を行なう点が異なる。すなわち、実施例 6 では、アルカリ金属として N a（ナトリウム）を用い、III 族窒化物の原料として G a N（窒化ガリウム）を使用し、さらに、溶液中の窒素の溶解度（換言すると、G a N の溶解度）を増加させる物質として L i（リチウム）を L i<sub>3</sub> N（窒化リチウム）を原料として溶解し、原料 G a N をナトリウム融液中に溶解し、溶液温度を徐冷することで飽和溶液を形成し、過飽和分の G a N を種結晶に析出して G a N を結晶成長する。

##### 【0 1 3 4】

図 6 は実施例 6 に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

##### 【0 1 3 5】

図 6 の装置は、種結晶を保持する機構が設けられている点の他は、図 1 に示した装置と同様のものとなっている。

##### 【0 1 3 6】

実施例 6 の G a N の成長方法を次に説明する。

##### 【0 1 3 7】

実施例 6 では、種結晶 3 5 を溶液 2 5 の表面付近に浸し、そこに結晶成長させる点の他は、実施例 5 と同様の方法で G a N の結晶成長を行なう。

##### 【0 1 3 8】

種結晶 3 5 の表面では溶液 2 5 中に溶解した G a N 原料の引き込みが起こり、結晶成長は種結晶 3 5 に優先的に起こる。8 0 0℃から 7 0 0℃まで 1℃/h の冷却速度で徐冷し、結晶成長を行なった後、反応容器 1 1 を開けると、種結晶 3 5 に約 5 mm の無色透明な G a N 結晶 3 6 が成長していた。種結晶を使用しない場合に比べ、結晶サイズが大きくなった。

#### 【実施例 7】

##### 【0 1 3 9】

実施例 7 は、本発明の第 6，第 7，第 8 の形態に対応した実施例である。

##### 【0 1 4 0】

この実施例 7 では、アルカリ金属として N a（ナトリウム）を用い、III 族窒化物の原料として G a N（窒化ガリウム）を使用し、さらに、溶液中の窒素の溶解度（換言すると、G a N の溶解度）を増加させる物質として L i（リチウム）を L i<sub>3</sub> N（窒化リチウム）を原料として溶解し、高温部で原料 G a N をナトリウム溶液中に溶解し、低温部に設置した種結晶に G a N を析出して結晶成長する。

##### 【0 1 4 1】

図 7 は実施例 7 に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

##### 【0 1 4 2】

図 7 の結晶成長装置では、ステンレス製の閉じた形状の反応容器 4 1 内に、アルカリ金属を含む溶液 5 9 を保持し、結晶成長を行うための溶液保持容器 4 2 が設けられている。

##### 【0 1 4 3】

また、反応容器 4 1 の内部空間 4 5 に窒素（N<sub>2</sub>）ガスとアルカリ金属の蒸発を抑制する為のアルゴン（A r）ガスを充填させ、かつ反応容器 4 1 内の窒素（N<sub>2</sub>）圧力とアルゴン（A r）ガス圧力を制御することを可能にするガス供給管 4 9 が反応容器 4 1 を貫通

して装着されている。

【0144】

ガス供給管 49 は、窒素供給管 54 とアルゴン供給管 57 とに分岐しており、それぞれバルブ 52, 55 で分離することが可能となっている。また、それぞれの圧力を圧力制御装置 53, 56 で調整することができる。また、反応容器 41 内の全圧をモニターする為の圧力計 51 が設置されている。

【0145】

なお、不活性気体としてのアルゴンを混合するのは、アルカリ金属の蒸発を抑制しつつ、窒素ガスの圧力を独立して制御するためである。これにより、制御性の高い結晶成長が可能となる。

【0146】

また、溶液保持容器 42 は、反応容器 41 から取り外すことができる。なお、この溶液保持容器 42 の材質は BN である。

【0147】

また、反応容器 41 の外側には、上部ヒーター 43 と下部ヒーター 44 とが設置されている。ここで、上部ヒーター 43 と下部ヒーター 44 は、任意の温度に制御することが可能となっている。

【0148】

また、溶液保持容器 42 内には、溶液の対流を抑制し、温度勾配をつけるためのバッファ 46 が設置されている。

【0149】

また、反応容器 41 の部分のみをグローブボックスに入れて作業することができるようになっている。

【0150】

図 7 の結晶成長装置を使用した実施例 7 の GaN の成長方法を次に説明する。

【0151】

まず、反応容器 41 をバルブ 50 の部分で結晶成長装置から分離し、Ar 雰囲気グローブボックスに入れる。次いで、BN 製の溶液保持容器 42 に、III 族窒化物原料として GaN を入れ、アルカリ金属としてナトリウム (Na) を入れ、また、窒化リチウムを入れる。次いで、溶液保持容器 42 内のナトリウムを融解し、溶液保持容器 42 上部より吊るした GaN 種結晶 48 を溶液 59 内の所定の位置に保持する。

【0152】

次いで、溶液保持容器 42 を反応容器 41 内に設置する。次いで、反応容器 41 を密閉し、バルブ 50 を閉じ、反応容器 41 内部を外部雰囲気と遮断する。

【0153】

一連の作業は高純度の Ar ガス雰囲気グローブボックス内で行うので、反応容器 41 の内部は Ar ガスが充填されている。次いで、反応容器 41 をグローブボックスから出し、結晶成長装置に組み込む。すなわち、反応容器 41 をヒーター 43, 44 がある所定の位置に設置し、バルブ 50 の部分で窒素ガス供給ライン 49 に接続する。次いで、上部ヒーター 43 と下部ヒーター 44 に通電し、所定の結晶成長温度まで昇温する。

【0154】

下部ヒーター 44 は原料 GaN 47 が溶融する温度とし、上部ヒーター 43 は原料 GaN 47 がある部分よりも温度を下げ、種結晶 GaN 48 が結晶成長する温度とする。本実施例では、原料 GaN 47 のある部分を 850℃ とし、種結晶 GaN 48 が結晶成長する部分を 775℃ とした。次いで、バルブ 50 とバルブ 55 を開け、Ar ガス供給管 57 から Ar ガスを入れ、圧力制御装置 56 で圧力を調整して反応容器 41 内の全圧を 4 MPa にしてバルブ 55 を閉じる。

【0155】

次いで、窒素ガス供給管 54 から窒素ガスを入れ、圧力制御装置 53 で圧力を調整してバルブ 52 を開け、反応容器 41 内の全圧を 8 MPa にする。すなわち、反応容器 41 の



内部空間 4 5 の窒素の分圧は、4 M P a である。

【0 1 5 6】

この状態で 4 0 0 時間保持し結晶成長を行い、その後、室温まで降温する。  
反応容器 4 1 内のガスの圧力を下げた後、反応容器 4 1 を開けると、種結晶 4 8 は、約 1 0 m m の無色透明な G a N の単結晶 5 8 に結晶成長していた。

【実施例 8】

【0 1 5 7】

実施例 8 は、第 1 1 の形態の半導体デバイス（発光素子）の一実施例である半導体レーザーである。

【0 1 5 8】

図 8，図 9 は実施例 8 の半導体レーザーを示す図である。なお、図 8 は実施例 8 の半導体レーザーの斜視図であり、また、図 9 はその光出射方向に垂直な面での断面図である。

【0 1 5 9】

実施例 8 の半導体レーザーは第 9 の形態の G a N 結晶で作製した n 型 G a N 基板 5 0 0 上に積層した III 族窒化物半導体積層構造で作製されている。

【0 1 6 0】

すなわち、図 8，図 9 において、半導体レーザー積層構造 4 0 0 0 は、2 5 0 μ m の厚さの n 型 G a N 基板 5 0 0 上に、n 型 G a N 層 4 0 0、n 型 A l<sub>0.2</sub>G a<sub>0.8</sub>N クラッド層 4 1 0、n 型 G a N 光ガイド層 4 2 0、I n<sub>0.05</sub>G a<sub>0.95</sub>N / I n<sub>0.15</sub>G a<sub>0.85</sub>N 量子井戸活性層 4 3 0、p 型 G a N 光ガイド層 4 4 0、p 型 A l<sub>0.2</sub>G a<sub>0.8</sub>N クラッド層 4 5 0、p 型 G a N キャップ層 4 6 0 が順次積層された構造であり、M O C V D 法で結晶成長されて作製されている。

【0 1 6 1】

そして積層構造 4 0 0 0 は、p 型 G a N キャップ層 4 6 0 から p 型 A l<sub>0.2</sub>G a<sub>0.8</sub>N クラッド層 4 5 0 の途中までをストライプ状に残してエッチングされ、電流狭窄リッジ導波路構造 5 1 0 が作製されている。この電流狭窄リッジ導波路構造は G a N 基板の < 1 - 1 0 0 > 方向に沿って形成されている。

【0 1 6 2】

また、積層構造の表面には、S i O<sub>2</sub> からなる絶縁膜 4 7 0 が形成されている。リッジ 5 1 0 上の絶縁膜 4 7 0 には、開口部が形成されている。この開口部で露出した p 型 G a N キャップ層 4 6 0 表面に、p 側のオーミック電極 4 8 0 が形成されている。

【0 1 6 3】

また、n 型 G a N 基板 5 0 0 の裏面には、n 側のオーミック電極 4 9 0 が形成されている。n 側オーミック電極 4 9 0 としては、T i / A l を、p 側オーミック電極 4 8 0 としては、N i / A u を蒸着して形成した。

【0 1 6 4】

また、リッジ 5 1 0 と活性層 4 3 0 に垂直に光共振器面 4 0 1 0，4 0 2 0 が形成されている。光共振器面 4 0 1 0，4 0 2 0 は G a N 基板の < 1 - 1 0 0 > 方向に沿った電流狭窄リッジ導波路構造 5 1 0 に垂直な（1 - 1 0 0）面をへき開することにより形成されている。

【0 1 6 5】

n 側オーミック電極 4 9 0 と光共振器面 4 0 1 0，4 0 2 0 は、n 型 G a N 基板 5 0 0 の裏面を 8 0 μ m まで研磨した後に形成した。

【0 1 6 6】

実施例 8 の半導体レーザーでは、p 側のオーミック電極 4 8 0 と n 側のオーミック電極 4 9 0 に電流を注入することによって、活性層にキャリアが注入され、発光、光の増幅が起り、光共振器面 4 0 1 0，4 0 2 0 から、レーザー光 4 1 1 0，4 1 2 0 が出射される。

【0 1 6 7】

実施例 8 の半導体レーザーは、従来のサファイア基板等の III 族窒化物と異なる基板上

にレーザー構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製された GaN 基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層されたレーザー構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、高出力動作下においても長寿命であった。

【実施例 9】

【0 1 6 8】

実施例 9 は第 1 2 の形態の半導体デバイス（受光素子）の一実施例である。図 1 0 は実施例 9 の受光素子を示す図である。

【0 1 6 9】

実施例 9 の受光素子は、第 9 の形態の III 族窒化物結晶で作製した n 型 GaN 基板 6 0 0 上に積層した III 族窒化物半導体積層構造で作製されている。

【0 1 7 0】

ここで、GaN 基板 6 0 0 の厚さは、 $300\mu\text{m}$  である。

【0 1 7 1】

実施例 9 の受光素子の構造は、n 型 GaN 基板 6 0 0 上に、n 型 GaN 層 6 1 0、絶縁性 GaN 層 6 2 0 が積層され、その上に、Ni/Au から成る透明ショットキー電極 6 3 0 が形成された MIS 型受光素子である。

【0 1 7 2】

n 型 GaN 基板 6 0 0 の裏面には、Ti/Al からなるオーミック電極 6 4 0 が形成され、透明ショットキー電極 6 3 0 の上部の一部には、Au からなる電極 6 5 0 が形成されている。

【0 1 7 3】

実施例 9 の受光素子では、透明ショットキー電極 6 3 0 側から光（紫外線）6 0 1 0 を入射すると、キャリアが発生し、電極から光電流が取り出される。

【0 1 7 4】

実施例 9 の受光素子は、従来のサファイア基板等の III 族窒化物と異なる基板上に受光素子構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製された GaN 基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層された受光素子構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、暗電流が小さく、S/N 比が高かった。

【実施例 1 0】

【0 1 7 5】

実施例 1 0 は第 1 3 の形態の半導体デバイス（電子デバイス）の一実施例である。図 1 1 は実施例 1 0 の半導体デバイス（電子デバイス）の断面図である。実施例 1 0 の電子デバイスは高電子移動度トランジスタ（HEMT）である。

【0 1 7 6】

実施例 1 0 の高電子移動度トランジスタ（HEMT）は、第 9 の形態の GaN 結晶で作製した GaN 基板 7 0 0 上に積層した III 族窒化物半導体積層構造で作製されている。

【0 1 7 7】

ここで、GaN 基板 7 0 0 の厚さは、 $300\mu\text{m}$  である。

【0 1 7 8】

高電子移動度トランジスタ（HEMT）の構造は、GaN 基板 7 0 0 上に積層された絶縁性 GaN 層 7 1 0、n 型 AlGaIn 層 7 2 0、n 型 GaN 層 7 3 0 からなるリセスゲート HEMT である。

【0 1 7 9】

n 型 GaN 層 7 3 0 はゲート部分が n 型 AlGaIn 層 7 2 0 までエッチングされ、n 型 AlGaIn 層 7 2 0 に Ni/Au からなるゲート電極 7 6 0 が形成されている。ゲートをはさんで両脇の n 型 GaN 層 7 3 0 には、Ti/Al からなるドレイン電極 7 5 0、ソース電極 7 4 0 がそれぞれ形成されている。

【0 1 8 0】

実施例 1 0 の高電子移動度トランジスタ（HEMT）は、従来のサファイア基板等の III 族窒化物と異なる基板上に高電子移動度トランジスタ（HEMT）構造を結晶成長

して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層された高電子移動度トランジスタ（HEMT）構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、欠陥による電極の異常拡散や短絡が抑制され、耐圧が高く、また、良好な周波数特性を示した。

#### 【実施例 11】

##### 【0181】

実施例 11 は第 14 の形態のシステムの一実施例である。すなわち、実施例 11 は第 11 の形態の半導体デバイス（発光素子）を具備した照明装置である。

##### 【0182】

図 12 は実施例 11 の照明装置の模式図である。また、図 13 は実施例 11 の照明装置の回路図である。また、図 14 は実施例 11 の照明装置の光源である白色LEDモジュールの断面図である。また、図 15 は白色LEDのモジュールの光源である紫外発光LEDの断面図である。

##### 【0183】

実施例 11 の照明装置は、2 個の白色LEDモジュール 9020 と電流制限抵抗 960、直流電源 970、スイッチ 980 とが直列に接続されており、スイッチ 980 のオン、オフによって、白色LEDモジュール 9020 を発光させるようになっている。

##### 【0184】

ここで、白色LEDモジュール 9020 は、紫外発光LED 900 にYAG系蛍光体 910 が塗布された構造をなす。そして、電極端子 940、950 間に所定の電圧を印加すると、紫外発光LED 900 が発光し、その紫外光によってYAG系蛍光体 910 が励起され、白色光 9010 が取り出される。

##### 【0185】

ここで、紫外発光LED 900 は、第 4 の形態のIII族窒化物結晶で作製したn型GaN基板 800 上に積層したIII族窒化物半導体積層構造で作製されている。

##### 【0186】

GaN基板 800 の厚さは、300  $\mu$ m である。

##### 【0187】

紫外発光LED 900 の構造は、n型GaN基板 800 上に、n型GaN層 810、n型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層 820、InGaN/GaN多重量子井戸構造を有する活性層 830、p型Al<sub>0.1</sub>Ga<sub>0.9</sub>N層 840、p型GaN層 850 が積層され、その上に、Ni/Au から成る透明オーミック電極 860 が形成されている。透明オーミック電極 860 上には、Ni/Au から成るワイヤーボンディング用の電極 870 が形成されている。また、n型GaN基板 800 の裏面には、Ti/Al からなるオーミック電極 880 が形成されている。

##### 【0188】

この紫外発光LED 900 では、p側の電極 870 とn側のオーミック電極 880 に電流を注入することによって、活性層にキャリアが注入され、発光し、LED外部に紫外光 8010 が取り出される。

##### 【0189】

この実施例 11 のLEDは、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上にLED構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製されたものに比べ、基板上に積層されたLED構造の結晶欠陥が低く、結晶品質が高いので、発光効率が高く、高出力動作する。

##### 【0190】

従って、実施例 11 の照明器具は、従来のサファイア基板等のIII族窒化物と異なる基板上にLED構造を結晶成長して作製されたものや、気相成長や、その他の手法で作製されたGaN基板上に作製された紫外LEDを使用した白色LED照明器具よりも、明るく、低消費電力である。

#### 【産業上の利用可能性】



## 【0191】

本発明は、光ディスク用青紫色光源、紫外光源（LD、LED）、電子写真用青紫色光源、III族窒化物電子デバイスなどに利用可能である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0192】

【図1】 実施例1に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図2】 実施例2に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図3】 実施例3に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図4】 実施例4に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図5】 融液温度に対するナトリウム1g中のGaNの溶解量を調べた実験結果を示す図である。

【図6】 実施例6に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図7】 実施例7に係る結晶成長装置の構成例を示す図（断面図）である。

【図8】 実施例8の半導体レーザーの斜視図である。

【図9】 実施例8の半導体レーザーの光出射方向に垂直な面での断面図である。

【図10】 実施例9の受光素子の断面図である。

【図11】 実施例10の電子デバイスの断面図である。

【図12】 実施例11の照明装置の模式図である。

【図13】 実施例11の照明装置の回路図である。

【図14】 実施例11の照明装置の光源である白色LEDモジュールの断面図である。

【図15】 実施例11の白色LEDのモジュールの光源である紫外発光LEDの断面図である。

【図16】 従来技術における結晶成長装置の構成例を示す図である。

## 【符号の説明】

## 【0193】

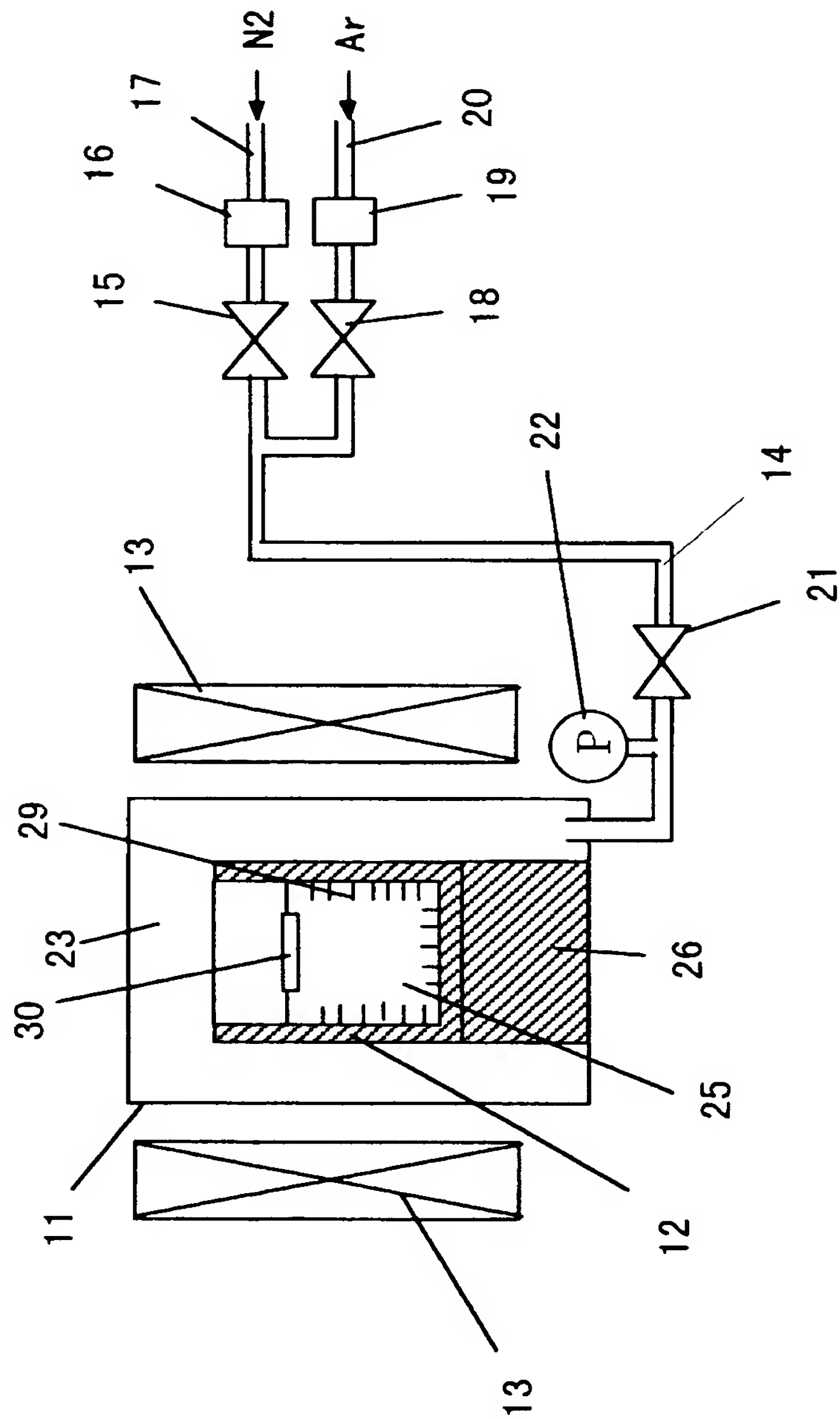
11, 41	反応容器
12, 42	溶液保持容器
13	ヒーター
14, 49	ガス供給管
15, 18, 21, 50, 52, 55	バルブ
16, 19, 53, 56	圧力調整器
17, 54	窒素供給管
20, 57	アルゴン供給管
22, 51	圧力計
23, 45	内部空間
24	原料GaN保持容器
25, 59	溶液
26	溶液保持容器保持台
27	冷却棒
28	蓋
29	GaN微結晶
30	GaN板状結晶
31, 47	原料GaN
32, 33, 34	GaN結晶
35, 48	種結晶
36, 58	種結晶に成長したGaN
43	上部ヒーター
44	下部ヒーター

4 6	バッファ
1 0 1	反応容器
1 0 2	成長容器
1 0 3	III族金属供給管
1 0 4	III族金属
1 0 5	III族金属供給管の穴
1 0 6	加圧装置
1 0 7	反応容器の内部空間
1 0 8	窒素供給管
1 0 9	圧力制御装置
1 1 0	下部ヒーター
1 1 1	側部ヒーター
4 0 0	n型Ga <sub>0.8</sub> N層
4 1 0	n型Al <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Nクラッド層
4 2 0	n型Ga <sub>0.8</sub> N光ガイド層
4 3 0	In <sub>0.05</sub> Ga <sub>0.95</sub> N / In <sub>0.15</sub> Ga <sub>0.85</sub> N量子井戸活性層
4 4 0	p型Ga <sub>0.8</sub> N光ガイド層
4 5 0	p型Al <sub>0.2</sub> Ga <sub>0.8</sub> Nクラッド層
4 6 0	p型Ga <sub>0.8</sub> Nキャップ層
4 7 0	絶縁膜
4 8 0	p側のオーミック電極
4 9 0	n側のオーミック電極
5 0 0	n型Ga <sub>0.8</sub> N基板
5 1 0	電流狭窄リッジ導波路構造
6 0 0	n型Ga <sub>0.8</sub> N基板
6 1 0	n型Ga <sub>0.8</sub> N層
6 2 0	絶縁性Ga <sub>0.8</sub> N層
6 3 0	透明ショットキー電極
6 4 0	オーミック電極
6 5 0	電極
7 0 0	Ga <sub>0.8</sub> N基板
7 1 0	絶縁性Ga <sub>0.8</sub> N層
7 2 0	n型AlGa <sub>0.8</sub> N層
7 3 0	n型Ga <sub>0.8</sub> N層
7 4 0	ソース電極
7 5 0	ドレイン電極
7 6 0	ゲート電極
8 0 0	n型Ga <sub>0.8</sub> N基板
8 1 0	n型Ga <sub>0.8</sub> N層
8 2 0	n型Al <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N層
8 3 0	InGa <sub>0.8</sub> N / Ga <sub>0.8</sub> N多重量子井戸構造を有する活性層
8 4 0	p型Al <sub>0.1</sub> Ga <sub>0.9</sub> N層
8 5 0	p型Ga <sub>0.8</sub> N層
8 6 0	透明オーミック電極
8 7 0	電極
8 8 0	n側のオーミック電極
9 0 0	紫外発光LED
9 1 0	YAG系蛍光体
9 2 0	金ワイヤー

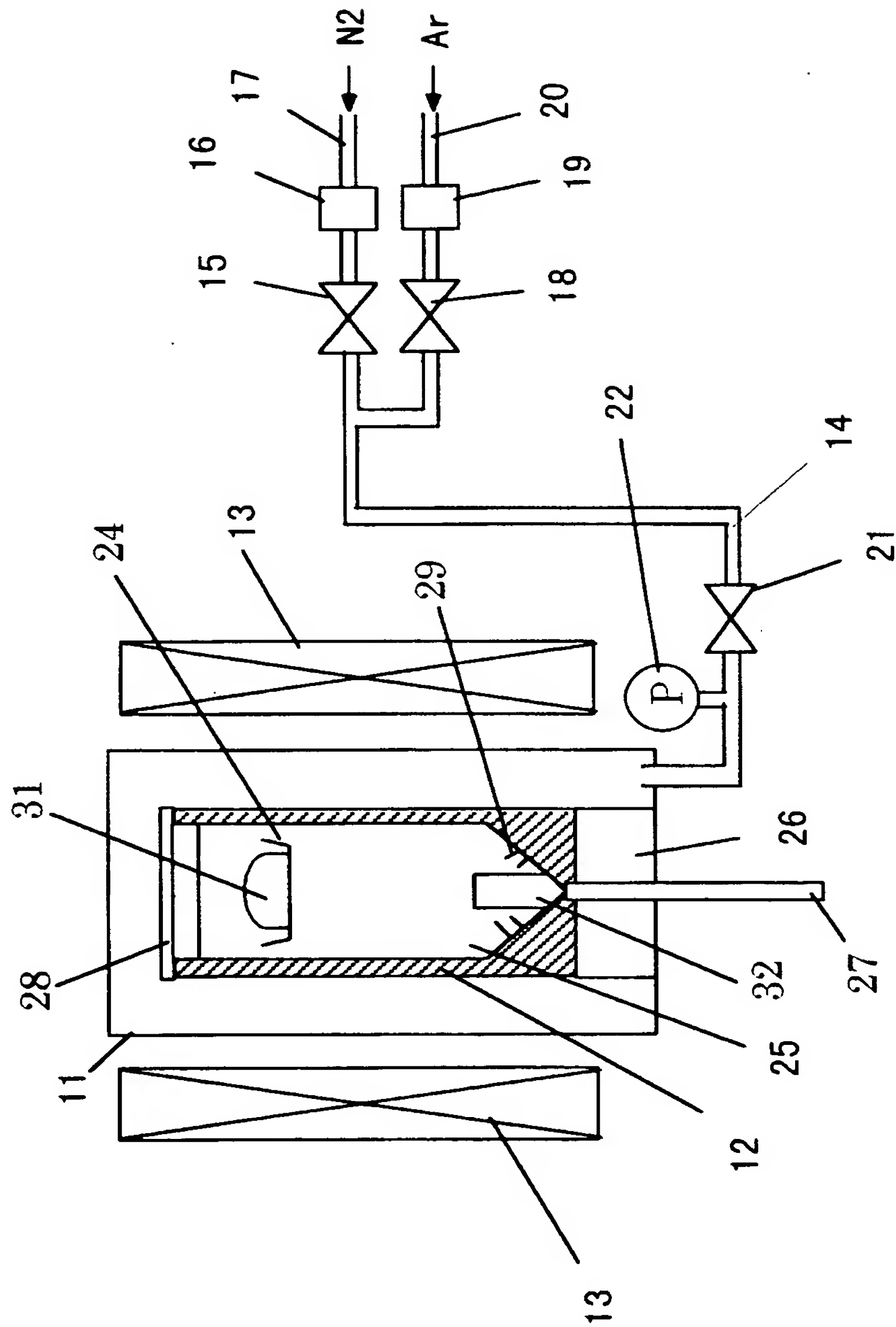
9 3 0            レンズ  
9 4 0、9 5 0        電極端子  
9 6 0            電流制限抵抗  
9 7 0            直流電源  
9 8 0            スイッチ  
4 0 0 0           積層構造  
4 0 1 0、4 0 2 0      光共振器面  
4 1 1 0、4 1 2 0      レーザー光  
6 0 1 0           光（紫外線）  
8 0 1 0           紫外光  
9 0 1 0           白色光  
9 0 2 0           白色 L E D モジュール



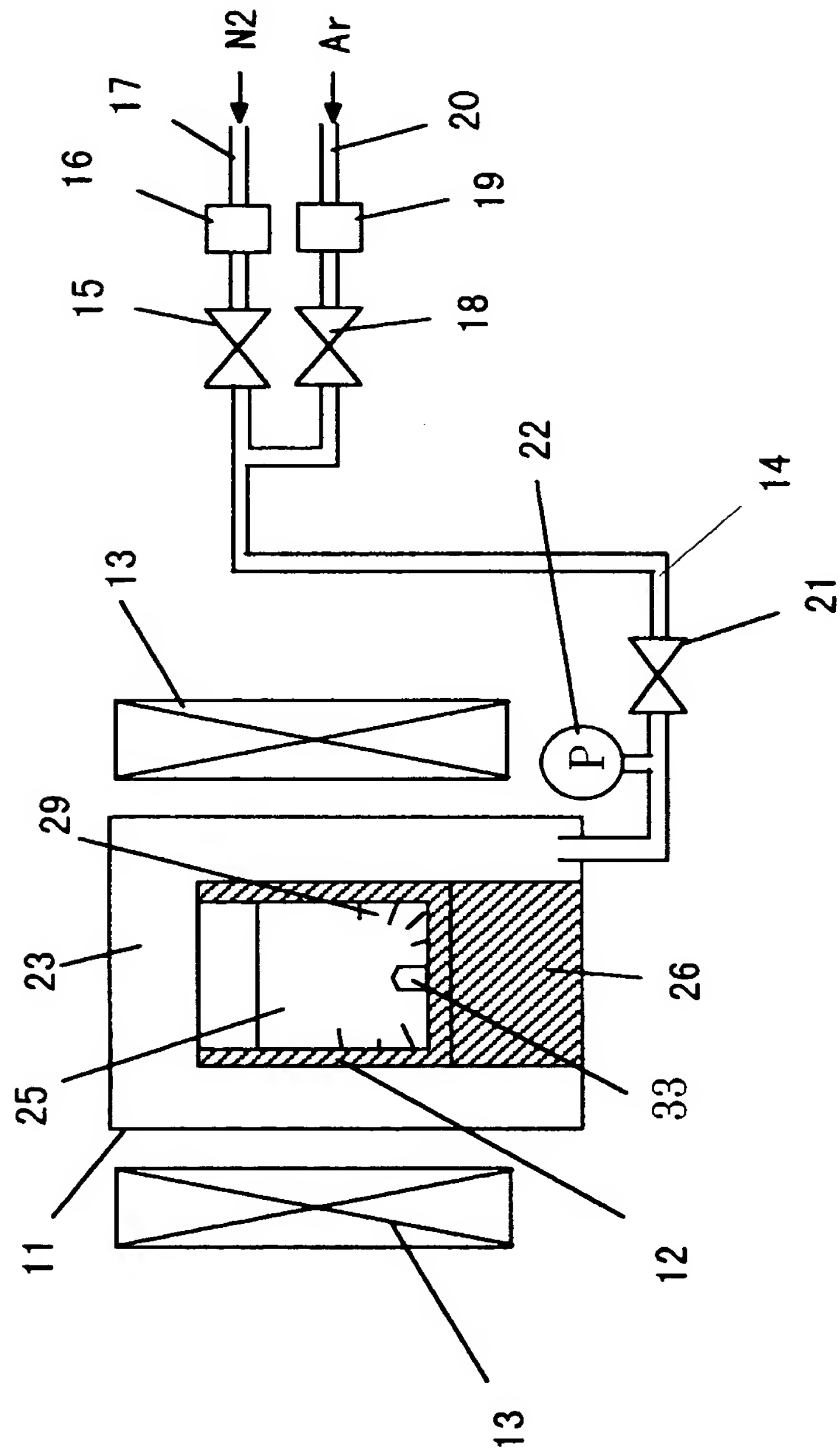
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】

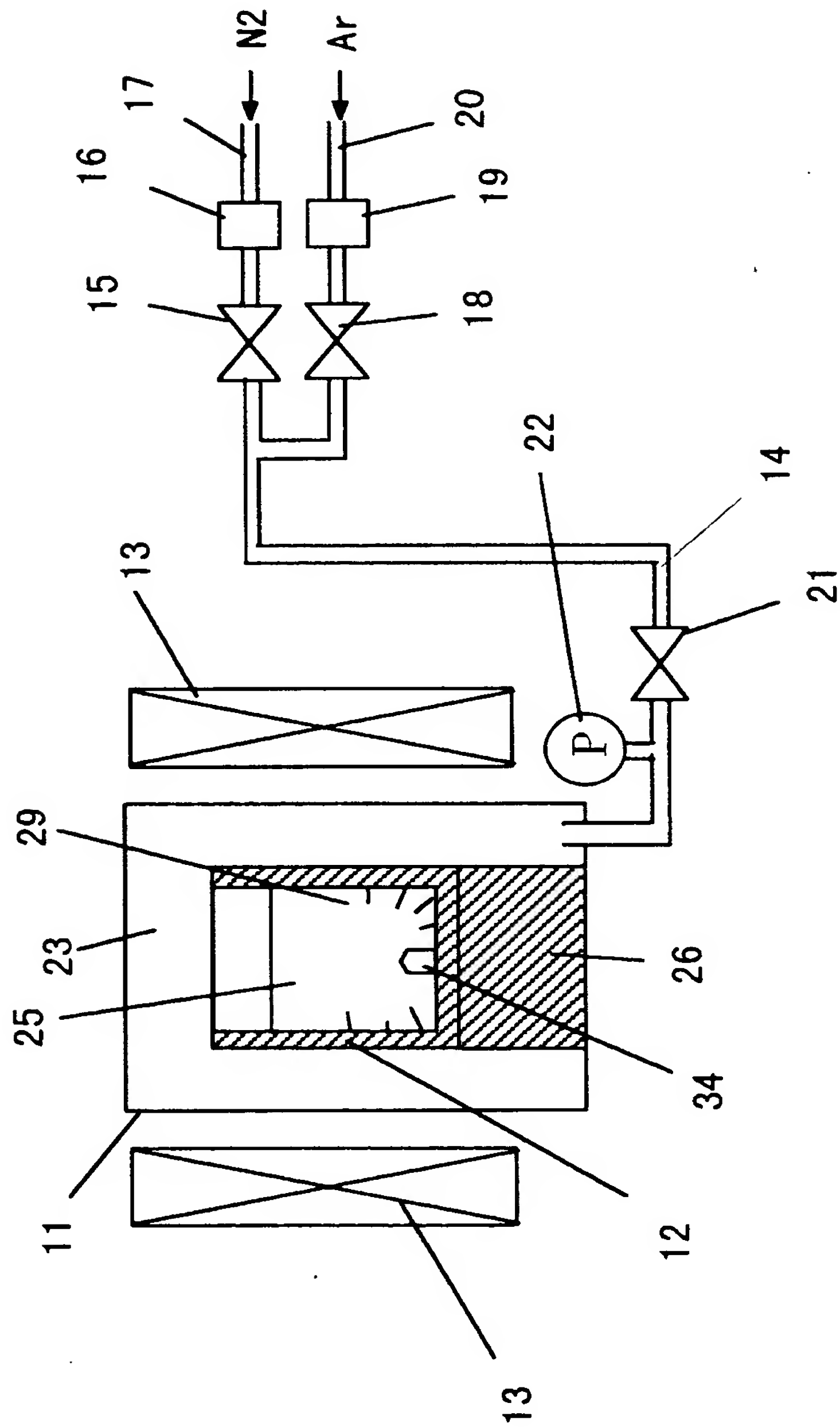


【図 3】

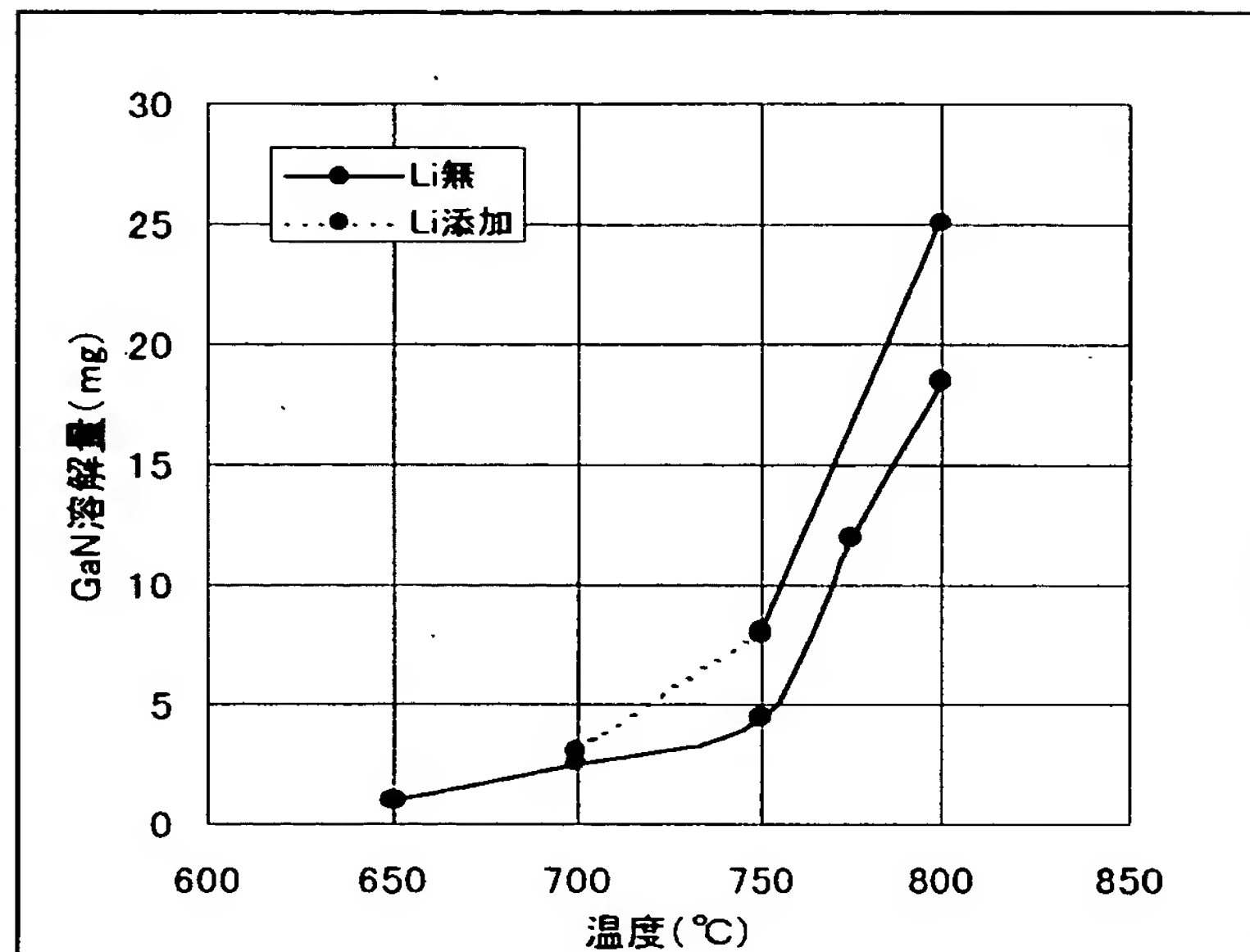




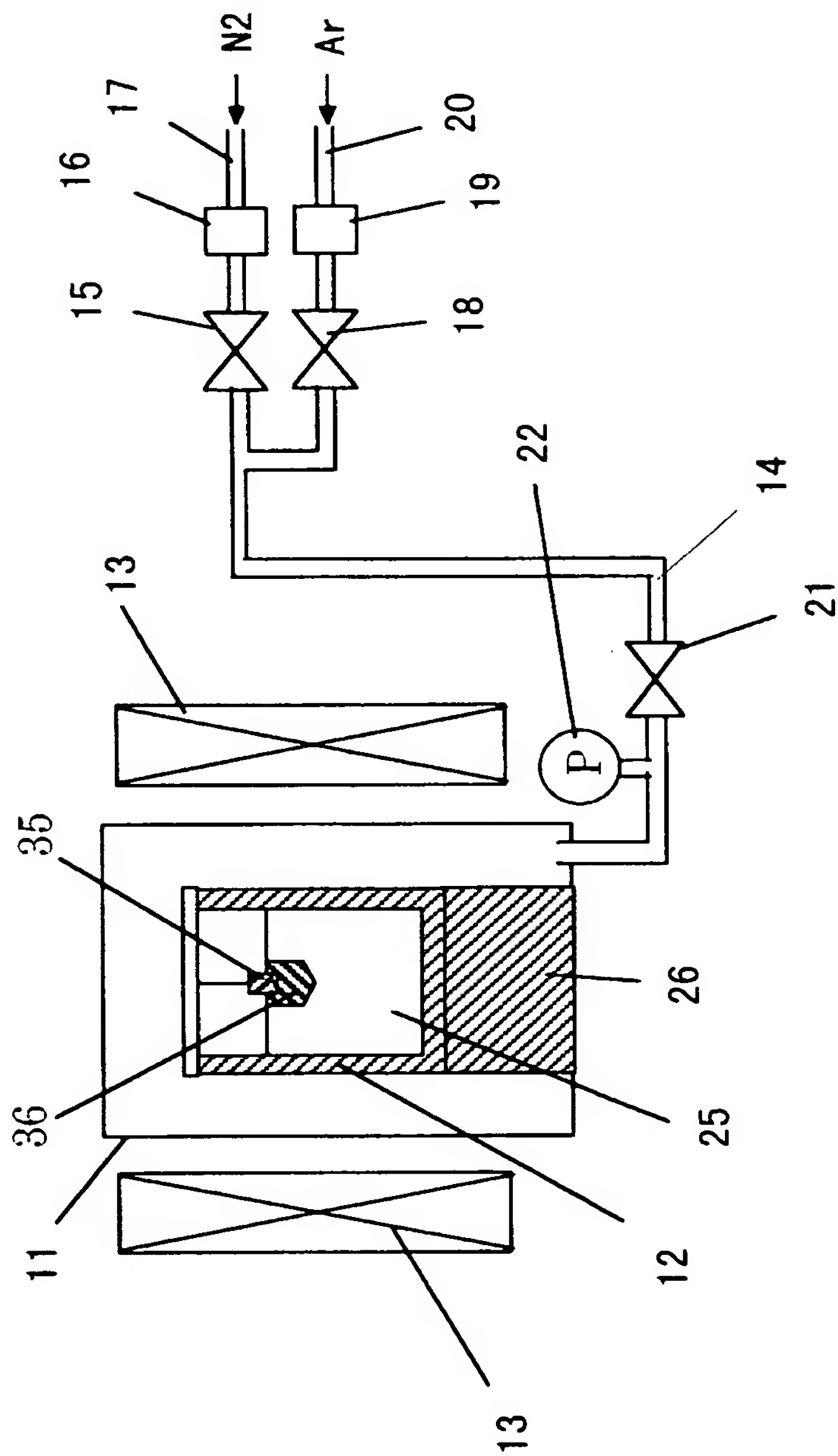
【図 4】



【図 5】

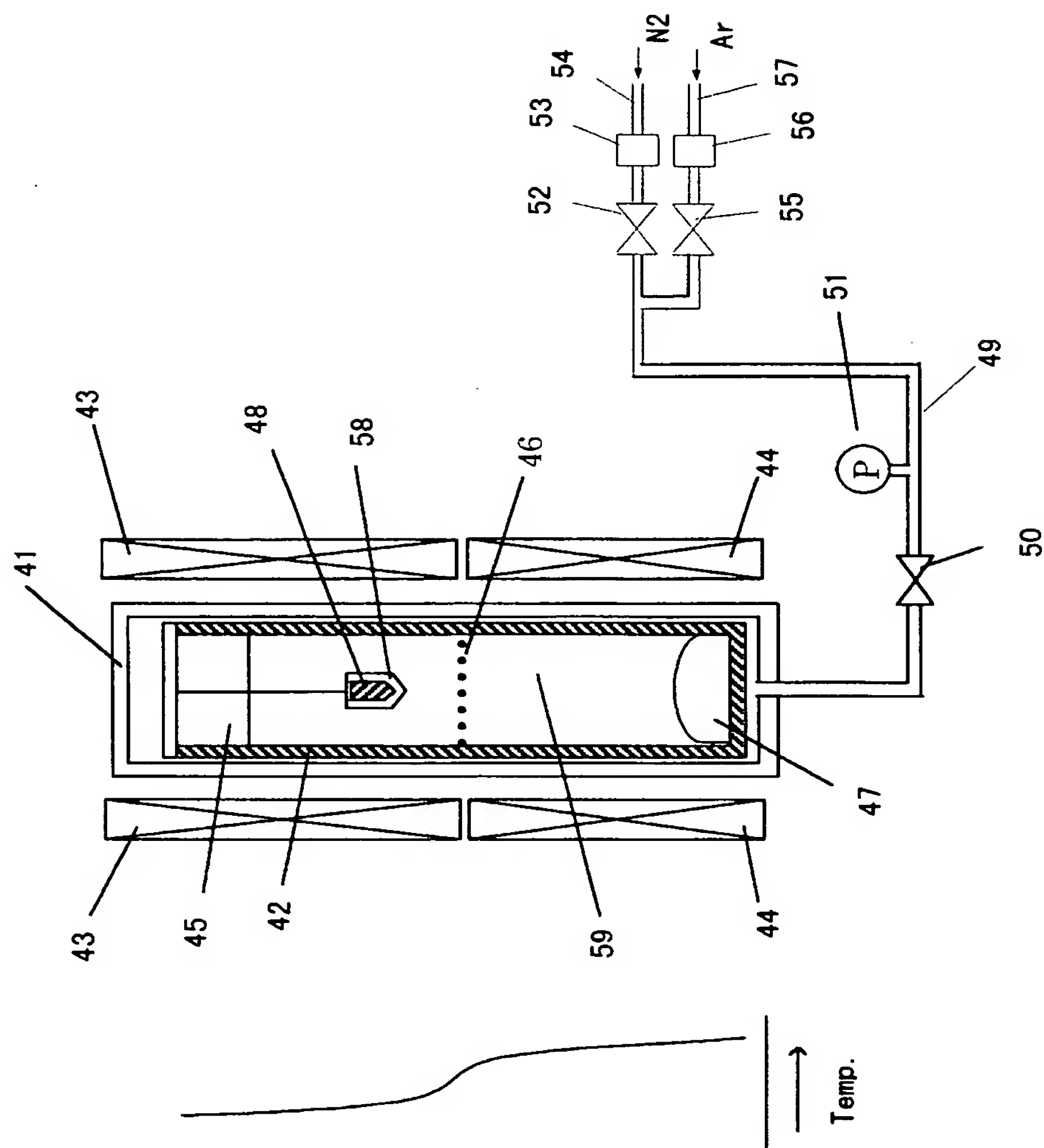


【図 6】

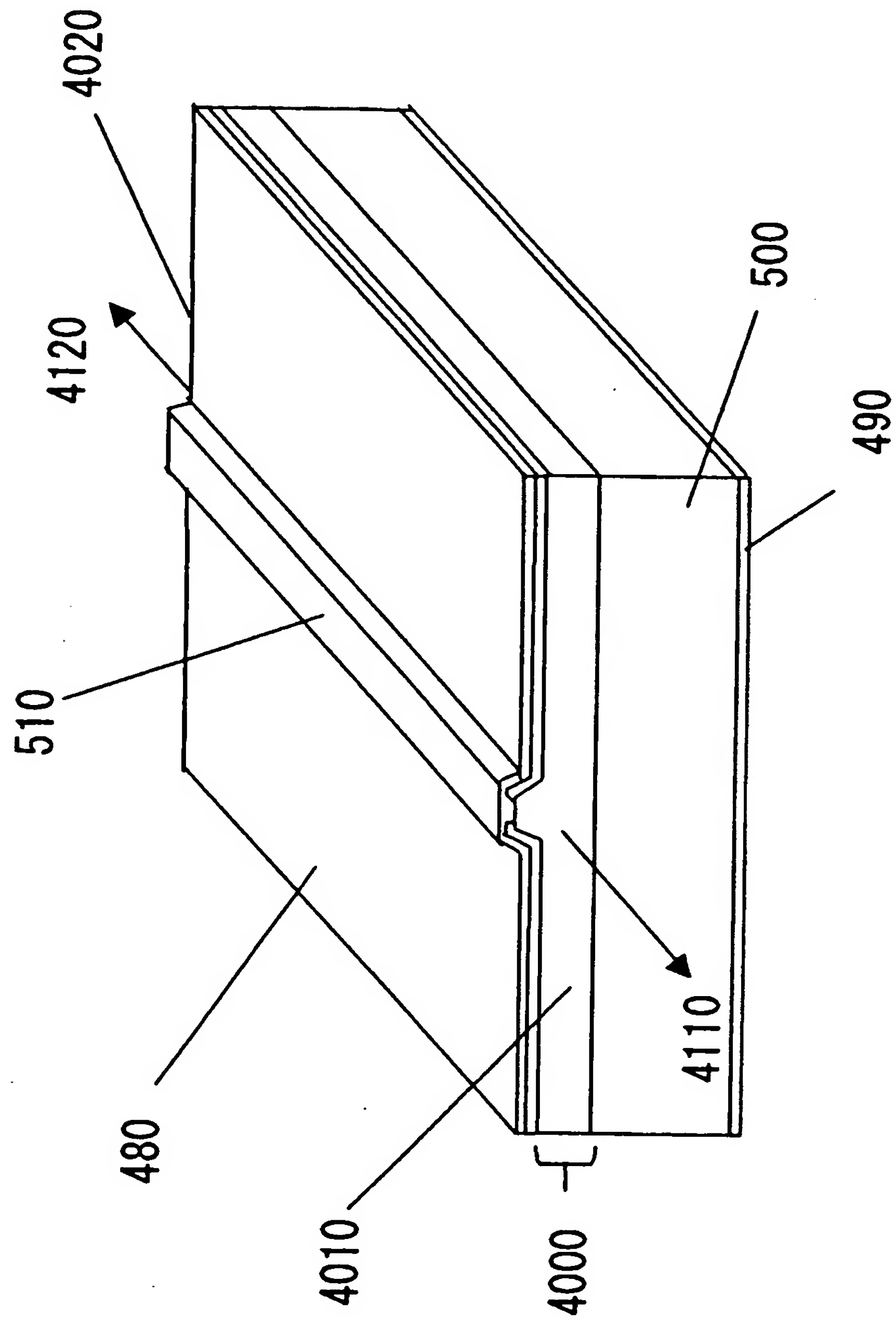




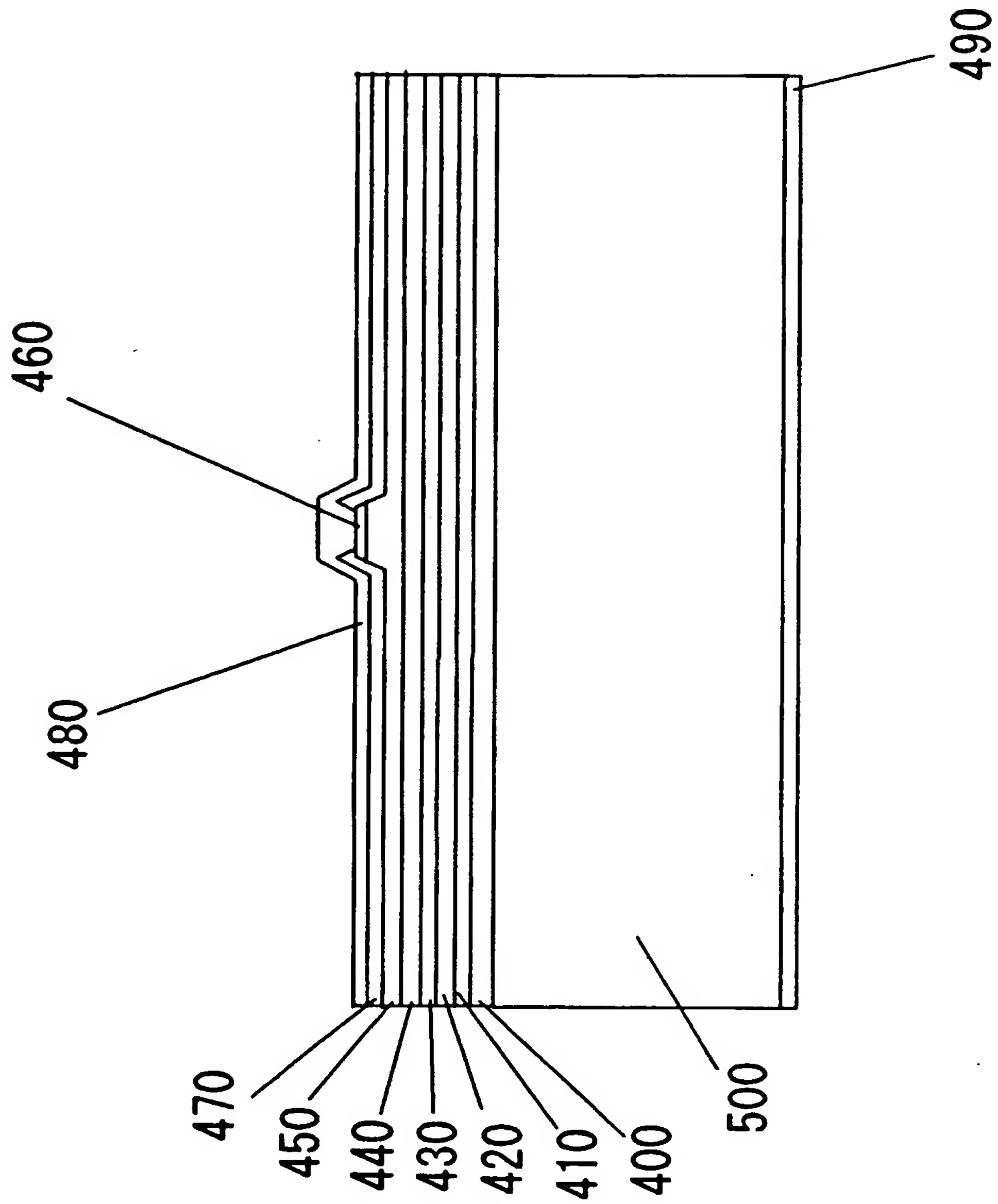
【図 7】



【図 8】

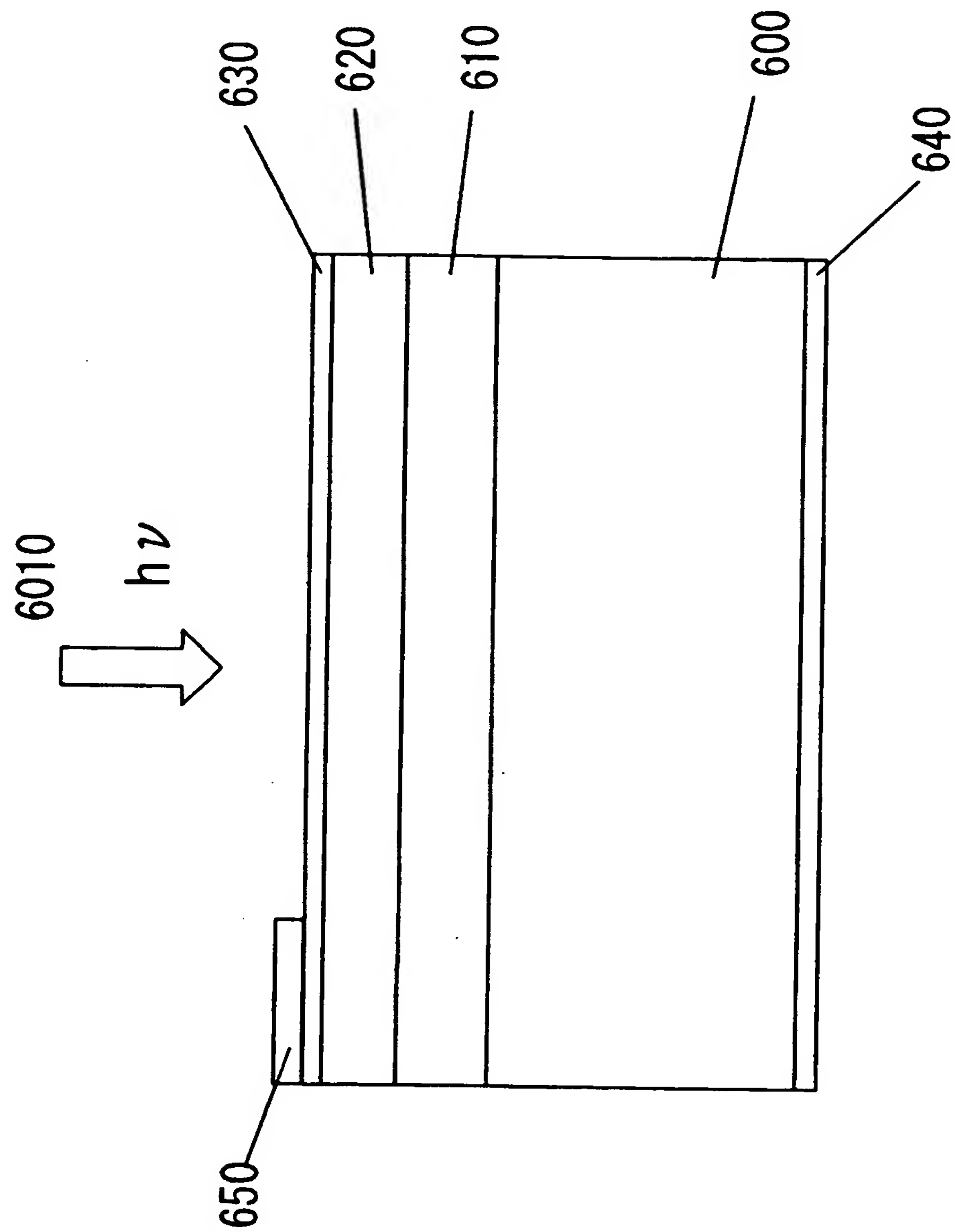


【図 9】

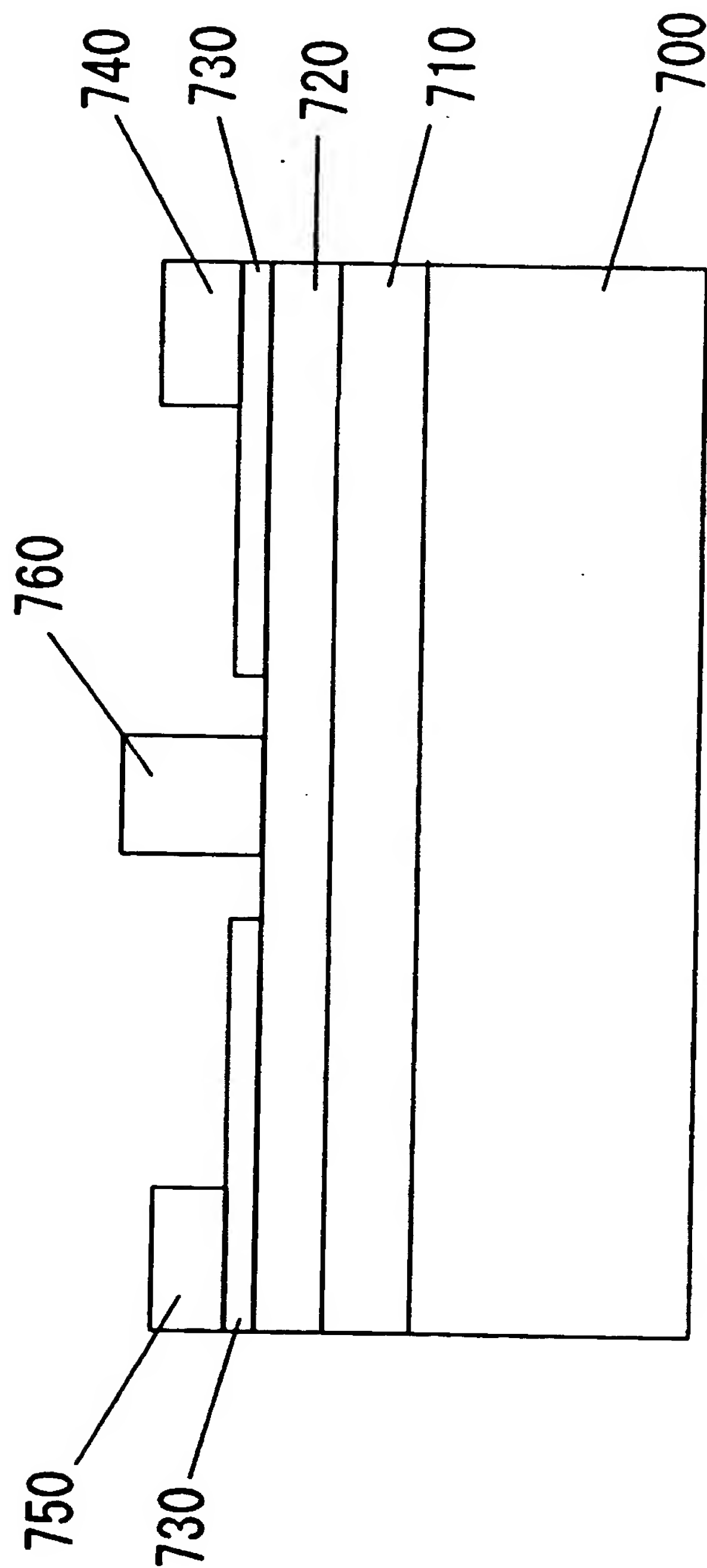




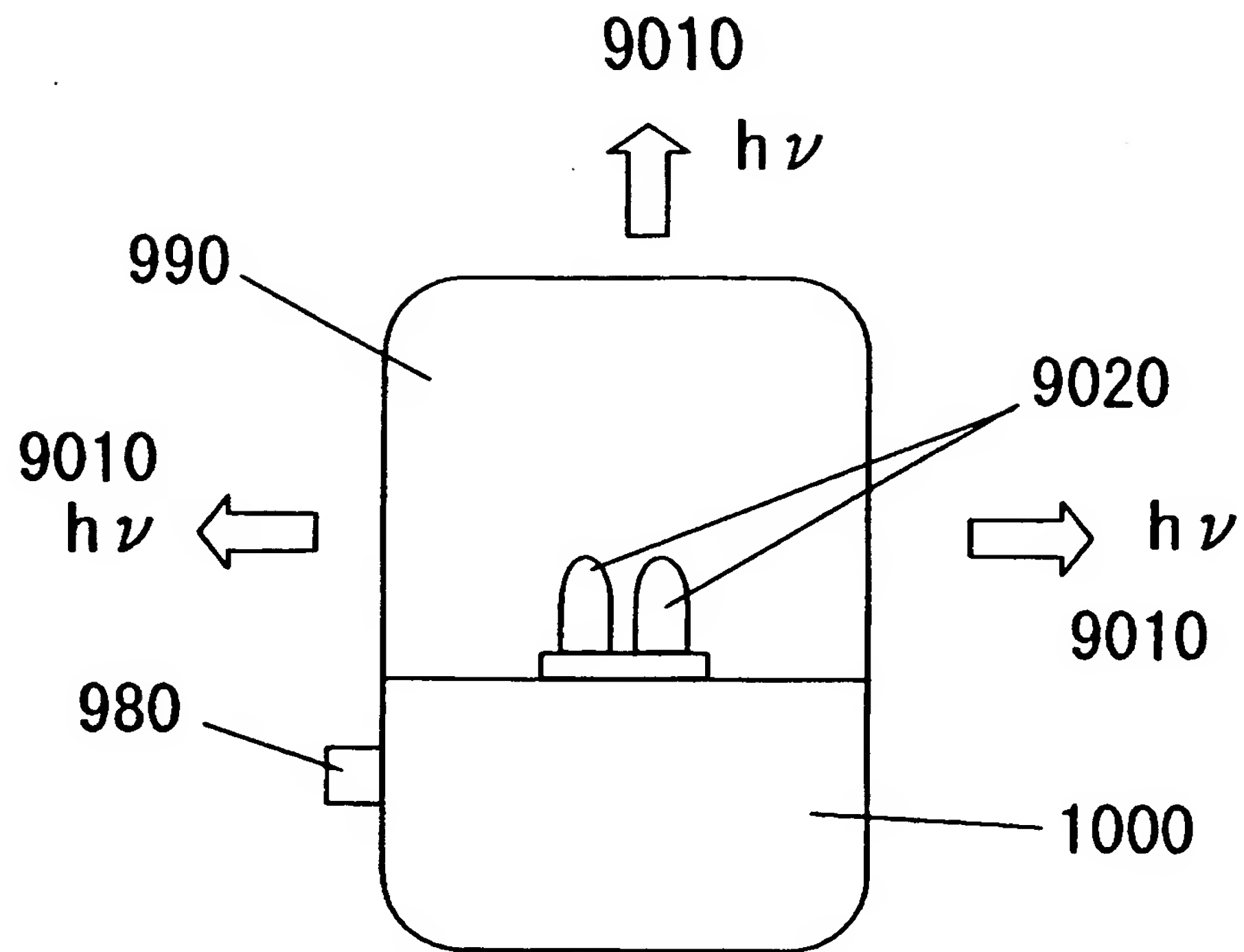
【図 10】



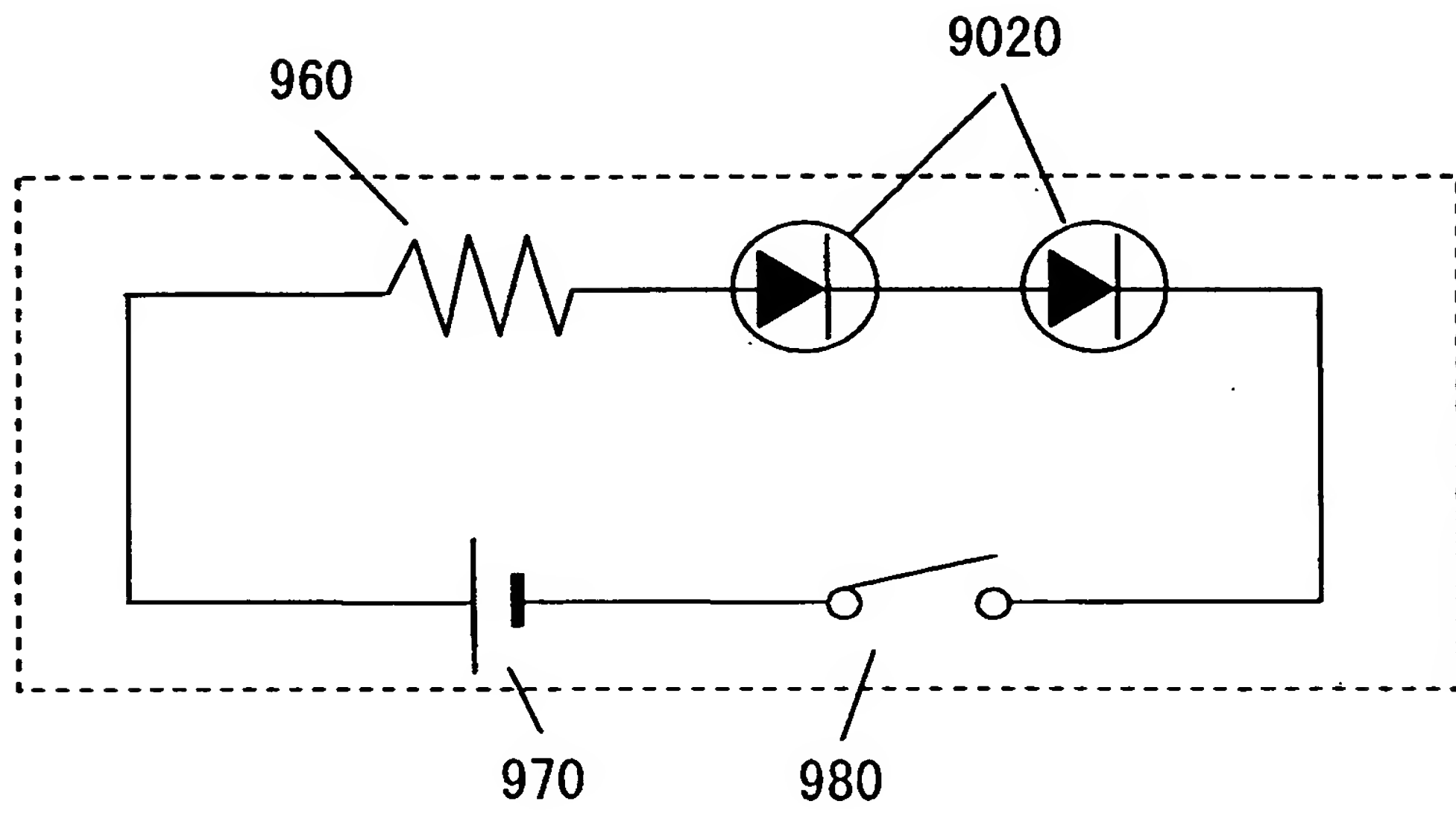
【図 11】



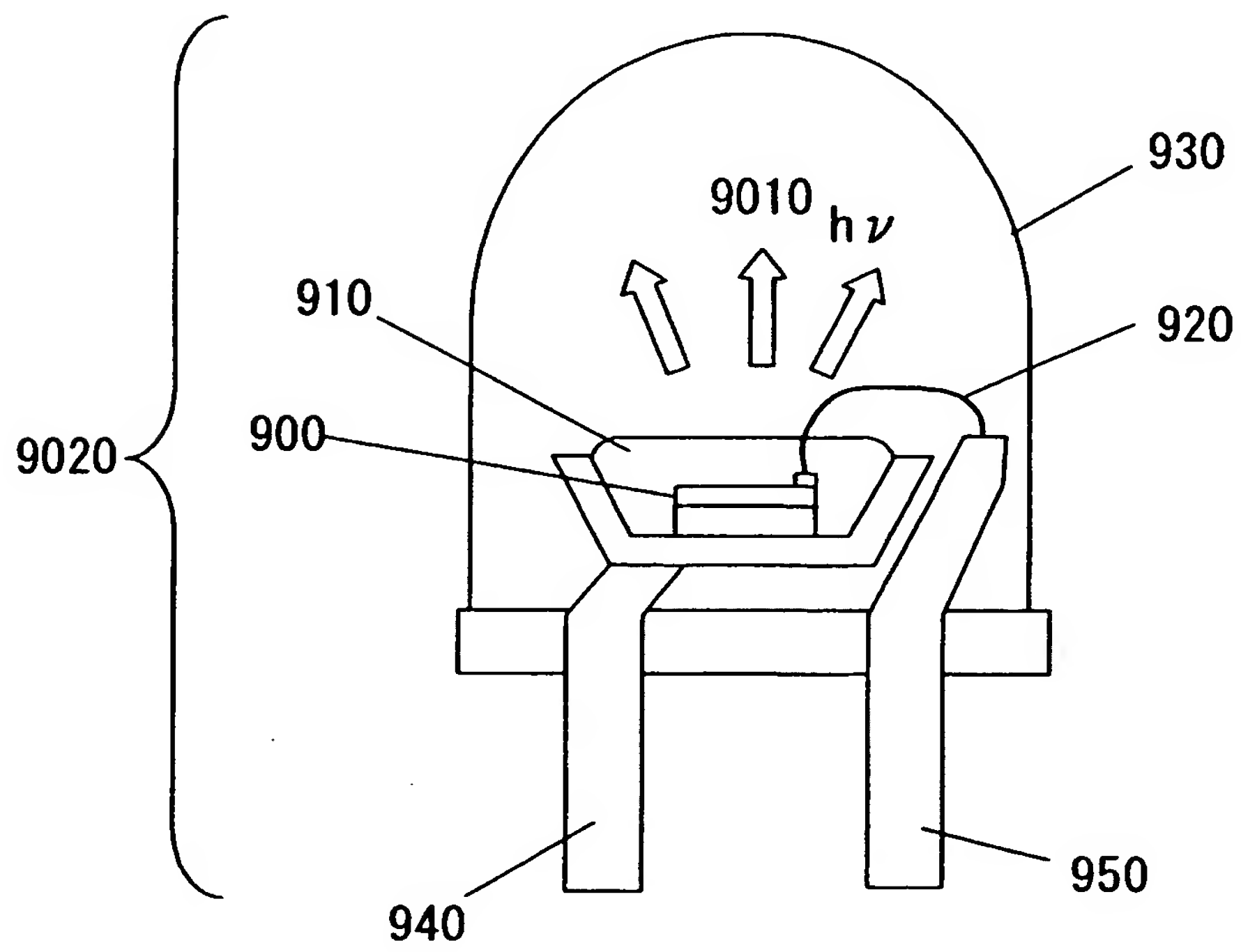
【図 12】



【図 13】

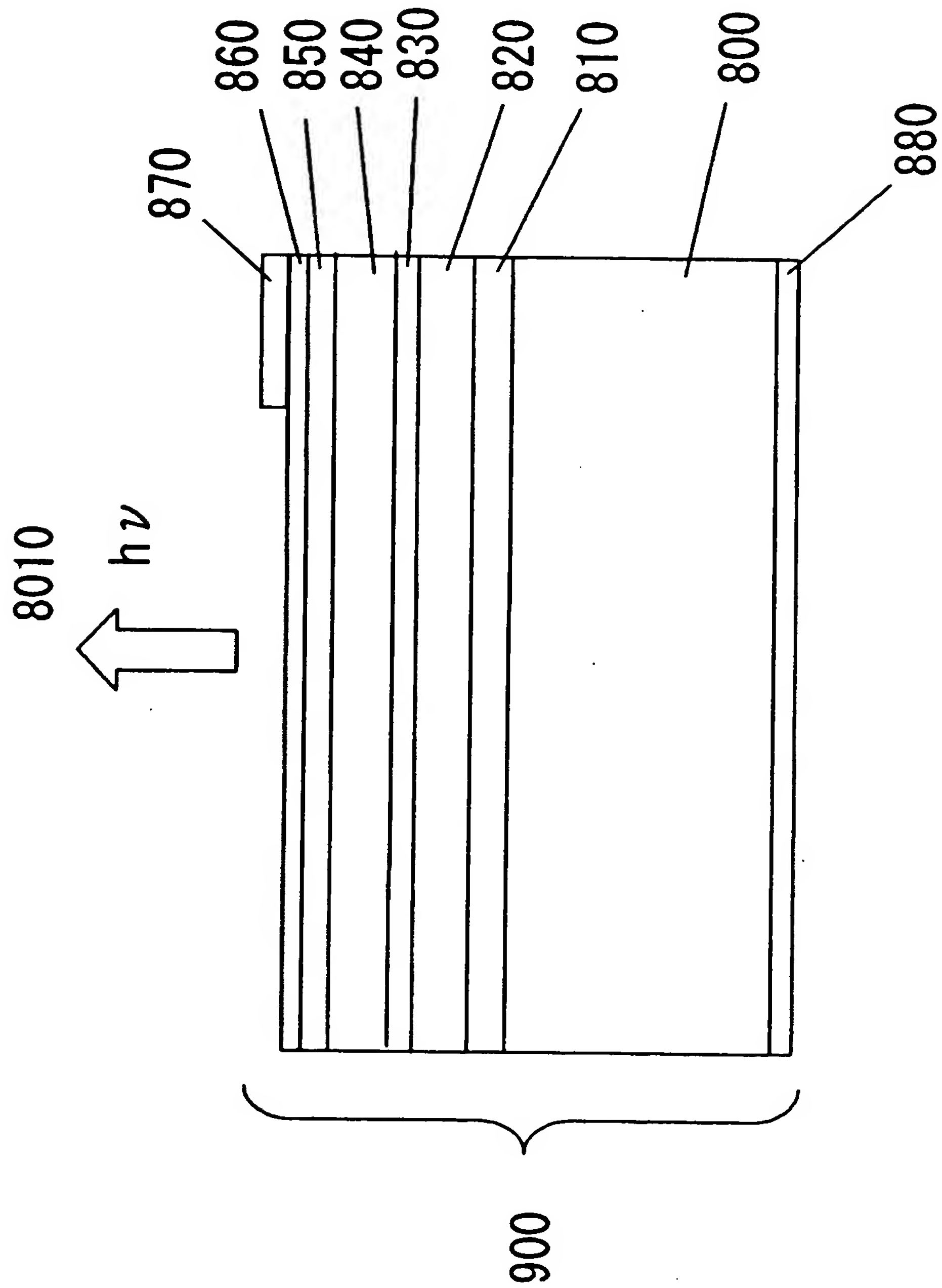


【図 14】

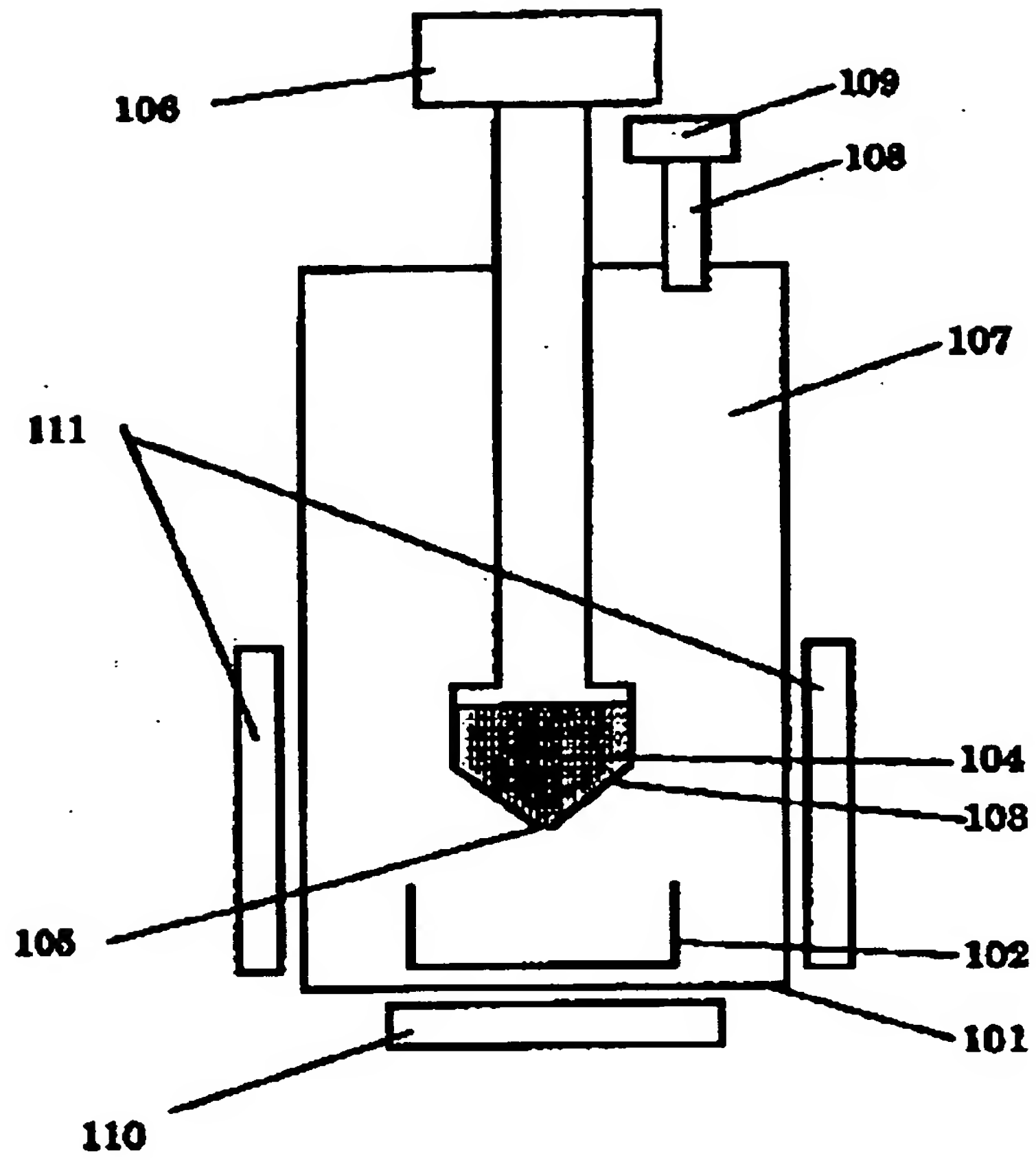




【図 15】



【図 16】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 実用的な大きさの高品質なIII族窒化物結晶を成長させることが可能なIII族窒化物の結晶成長方法を提供する。

【解決手段】 少なくともアルカリ金属とIII族金属と窒素が溶解した溶液 2 5 からIII族窒化物結晶を成長させる結晶成長方法において、前記溶液 2 5 に、該溶液 2 5 中への窒素の溶解度を増加させる物質を含ませる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 0 1 1 5 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 6 7 4 7 ]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 5 月 1 7 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号
氏 名	株式会社リコー